

# **Elektronenspektroskopie und Faktoranalyse zur Untersuchung von ionenbeschossenen Metall (Re, Ir, Cr, Fe) - Silizium - Schichten**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Physiker Rainer Reiche

geboren am 16.6.1969 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. K. Wetzig  
Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Möller  
Prof. Dr. rer. nat. habil. R. Szargan

Eingereicht am: 30. 07. 1999

Tag der Verteidigung: 07. 02. 2000

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	3
2. Theoretische Grundlagen von Ionenstrahlexperimenten .....	5
2.1. Festkörperzerstäubung im Regime der linearen Stoßkaskaden .....	5
2.2. Simulation des Ionenbeschusses mit TRIM-Computerprogrammen .....	8
2.3. Die <i>altered layer</i> und sekundäre Prozesse .....	9
3. Spektroskopie und Analyse von Photo- sowie Augerelektronen .....	12
3.1. Quantifizierung der atomaren Zusammensetzung .....	13
3.1.1. XPS-Quantifizierung .....	14
3.1.2. AES-Quantifizierung .....	16
3.2. Analyse der Peaklagen von Rumpfniveaus .....	17
3.3. Peakform- und Faktoranalyse .....	19
3.4. XPS-Valenzbandcharakteristik .....	21
4. Metall-Silizium-Systeme und experimentelle Methodik .....	23
4.1. Silizide und Grenzflächen der zu untersuchenden Metall-Silizium-Systeme .....	23
4.2. Metall-Silizium-Schichten für die elektronenspektroskopischen Untersuchungen .....	24
4.3. Parameter der experimentellen Untersuchungen .....	28
4.3.1. Elektronenspektroskopische Untersuchungen mit <i>in situ</i> -Präparation .....	28
4.3.2. Ergänzende experimentelle Methoden .....	29
5. Ergebnisse und Diskussion .....	30
5.1. Modellsystem Re/Si/Re auf Siliziumsubstrat unter Standard-Ar <sup>+</sup> -Ionenbeschuß .....	30
5.1.1. TEM-Charakterisierung des Ausgangszustands nach Querschnittspräparation .....	30
5.1.2. XPS-Tiefenprofilanalyse und T-DYN-Simulation .....	31
5.1.3. Ergebnisse von Mikro- und Nanostrukturuntersuchungen nach dem Ionenbeschuß ..	35
5.1.4. Diskussion der beschußinduzierten Grenzflächenreaktion .....	38
5.1.5. Auswertung von spektralen Daten des XPS-Tiefenprofils mittels Faktoranalyse .....	39
5.1.6. AES-Tiefenprofil und Faktoranalyse .....	49
5.1.7. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen .....	53

5.2. Edelgasionenbearbeitung von Si und MeSi <sub>2</sub> -Schichten (Me = Re, Ir, Fe) .....	54
5.2.1. Implantation von Ar und Kr in Silizium .....	54
5.2.2. XPS-Sputterprofile mit Variation der Primärionenenergie (3.5/1.0/3.5 keV) und verschiedenen Edelgasionen (Ar <sup>+</sup> , Kr <sup>+</sup> , Ne <sup>+</sup> ) .....	55
5.2.3. TRIM-Computersimulationen von Ionenbeschuß und Targetveränderungen .....	61
5.2.4. Ergebnisse von TEM-Untersuchungen .....	69
5.2.5. Faktoranalyse zur spektralen Tiefenprofilanalyse .....	72
5.2.6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen .....	76
5.3. Me <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> -Schichten (Me = Re, Ir, Cr) nach Oberflächensäuberung mit Ar <sup>+</sup> -Ionen .....	77
5.3.1. Die Konzentrationsskala .....	77
5.3.2. Ergebnisse von Mikro- und Nanostrukturuntersuchungen an Re <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> -Schichten .....	78
5.3.3. Peakverschiebungen und Auger-Parameter für Re <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> .....	83
5.3.4. Faktoranalyse für Re <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> und für Ir <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> .....	86
5.3.5. Valenzbanduntersuchungen .....	88
5.3.6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen .....	93
5.4. Tiefenprofil- und Faktoranalyse eisenimplantierter Siliziumwafer .....	94
5.4.1. Ionenstrahlinduzierte Phasentransformation von β-FeSi <sub>2</sub> .....	94
5.4.2. Silizidmischungen in Implantationsproben .....	97
5.4.3. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen .....	101
6. Zusammenfassung .....	102
7. Anhang .....	104
7.1. Quantifizierung elementspezifischer, integraler Intensitäten .....	104
7.2. Faktoranalyse und Matrizenformalismus .....	107
7.3. Faktoranalyse und Verkettung von synthetischen Spektren .....	110
8. Quellenverzeichnis .....	116
9. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikationen und Tagungsbeiträge .....	120
10. Danksagung .....	122

## 1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden Beiträge geliefert zur Charakterisierung dünner Schichten, Oberflächen und Grenzflächen unter Berücksichtigung der Präparation mittels Ionenbeschuß. Für die methodischen Untersuchungen wurden Metall-Silizium-Schichten verwendet, die aufgrund ihrer besonderen elektrischen und thermischen Transporteigenschaften vielversprechend für thermoelektrische und optoelektronische Anwendungen sind. Speziell geht es um Metall-Silizium-Systeme mit thermisch stabilen und halbleitenden Siliziden. Gegenwärtig sind gegenüber den zahlreichen metallischen Siliziden insgesamt neun halbleitende Silizide bekannt [Lan 97]:  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{MnSi}_x$ ,  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ ,  $\text{ReSi}_{1.75}$ ,  $\text{OsSi}$ ,  $\text{Os}_2\text{Si}_3$ ,  $\text{OsSi}_2$  und  $\text{Ir}_3\text{Si}_5$ . In dieser Arbeit werden binäre Metall-Silizium-Schichten mit den hochschmelzenden Metallen Rhenium und Iridium sowie den Metallen Chrom und Eisen untersucht. Wie diese Einführung bereits andeutet, werden uns die zuzuordnenden Disilizide noch beschäftigen. Überdies zeigen die binären Mischschichten im amorphen Zustand einen Metall-Halbleiter-Übergang bei einer kritischen Metall-Konzentration. Zum Verständnis dieser elektrischen Eigenschaft sind Untersuchungen zur Elektronenstruktur der Schichten erforderlich. Dafür ist die Photoelektronenspektroskopie (XPS) geeignet, wie für amorphe  $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten gezeigt wurde [Ghe 95]. Des weiteren wurden bereits XPS-Untersuchungen an binären Mischschichten aus Fe und Si [Kil 96] sowie aus Cr und Si [Cal 94] durchgeführt, für Mischschichten aus Re und Si sowie aus Ir und Si jedoch noch nicht. Diese spektroskopisch neuen Materialsysteme werden daher vorrangig in dieser Arbeit untersucht.

Für die Untersuchungen werden die Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Augerelektronenspektroskopie (AES) eingesetzt. Die beiden elektronenspektroskopischen Methoden liefern einander ergänzende Informationen über elektronische Zustände im Oberflächenbereich der Proben. In Kapitel 3 werden die Zusammenhänge von Photo- und Augerelektronen dargestellt und anschließend in die spektrale Analyse einbezogen. Zur Aufklärung der spektralen Besonderheiten wird die Faktoranalyse [Mal 80] eingesetzt. Die Faktoranalyse (FA) ist eine multivariate statistische Methode, mit der ohne a-priori-Annahmen zur Anzahl und Form von Basisspektren die spektralen Grundzüge einer Datenmatrix bestimmt werden können. Die FA hat sich für AES-Untersuchungen bewährt, u. a. [Sol 87, Bau 96]. Auf XPS-Spektren wird die FA bisher kaum angewendet. Dies liegt an der zumeist einfacheren spektralen Charakteristik der Rumpfniveaueaks gegenüber den Peaks der Auger-Übergänge. Ist die spektrale Charakteristik jedoch noch unbekannt, so birgt das oft angewendete Peakfitten eine größere Willkür als die FA [Koe 86]. Die Datenvorbehandlung für die FA hat ebenso wie beim Peakfitten einen Einfluß auf das Analyseergebnis. Dies wird vorteilhaft mit der Spektrenverkettung zur Erweiterung der FA ausgenutzt, um verdeckte Peaks zu extrahieren, ohne das Peakfitten zu benutzen. Vervollständigt werden die elektronenspektroskopischen Untersuchungen durch Analysen von Valenzbandspektren und des inelastischen Elektronenuntergrunds. In schwierigen analytischen Situationen kann oft anhand der Valenzbandspektren auf unterschiedliche elektronische Zustände geschlossen werden [Wat 94], für Aussagen zur Elektronenstruktur ist mit Bandstrukturrechnungen [Mig 98] zu vergleichen.

Da die Proben vor ihrem Einsetzen in das Spektrometer der Atmosphäre ausgesetzt werden, sind sie wegen der Oberflächenempfindlichkeit von XPS und AES geeignet zu präparieren. Die Festkörperzerstäubung bzw. der Sputterabtrag mittels Ionenbeschuß ist ein etabliertes, universell anwendbares Präparationsverfahren für die Oberflächenanalyse. Zum einen werden unerwünschte Oberflächenkontaminationen *in situ* beseitigt. Zum anderen wird der Ionenbeschuß in Kombination mit einer Oberflächenanalysemethode zur Tiefenprofilanalyse eingesetzt. Der Sputterabtrag erlaubt prinzipiell eine hohe Tiefenauflösung über einen großen Tiefenbereich und



ist damit mechanischen oder chemischen Präparationsverfahren überlegen [Hof 80]. Auf atomarer Skala wird allerdings durch den Impuls- und Energieeintrag der Primärionen nicht nur Material abgetragen, sondern auch umgeordnet und strukturell sowie chemisch umgewandelt. Auf die theoretischen Grundlagen dieser Prozesse wird im Kapitel 2 näher eingegangen. Trotz der bekannten beschußinduzierten Veränderungen des Festkörpers, allgemein als Sputtermodifizierung bezeichnet, gibt es gegenwärtig keine Alternative für die Oberflächenpräparation *ex situ* gefertigter dünner Schichten oder zur Aufnahme von Tiefenprofilen im Nanometerbereich. Daher wird mit großem Aufwand versucht, die Parameter für Sputtertiefenprofile hinsichtlich der bestmöglichen Tiefenauflösung zu optimieren [Hof 93]. Neben Ionenstrahlparametern und Parametern für optimale Analysebedingungen sind hierfür auch die Probeneigenschaften wesentlich. Für den Ionenbeschuß werden:

- niedrige Energie der Primärionen ( $\leq 1$  keV),
- große Ionenmasse
- großer Einfallswinkel zur Oberflächennormalen ( $> 60^\circ$ )

als günstig angesehen. Als Forderungen an eine optimale Probe werden in [Hof 93] genannt:

- ebene Oberfläche
- Nichtkristallinität, Einphasigkeit
- Oxide oder Halbleiter
- Komponenten mit ähnlichen Zerstäubungsausbeuten
- vernachlässigbare Diffusion und Segregation,
- gute elektrische und thermische Leitfähigkeit.

Diese Forderungen sind im Normalfall nicht alle erfüllt, auch nicht für die nachfolgend zu besprechenden Me-Si-Proben. Dennoch gibt es eine Vielzahl von Beispielen für elektronenspektroskopische Untersuchungen in Kombination mit dem Ionenbeschuß, wobei sich trotz Sputtermodifizierung bindungsspezifische Informationen erhalten lassen, u. a. [Hof 90, Zal 94] sowie speziell unter unseren experimentellen Bedingungen [Bau 98, Osw 99, R3, R4, R6].

Ausgehend von diesen Voraussetzungen sollen nun die Me-Si-Systeme hinsichtlich ihrer Möglichkeiten und Grenzen bezüglich elektronenspektroskopischer Aussagen unter Einbeziehung des Sputterabtrages getestet werden. Die Elementkombinationen Re-Si und Ir-Si wurden zudem bisher noch nicht hinsichtlich der Sputtermodifizierung untersucht. Für ein grundlegendes Studium der Eigenschaften werden daher zunächst die Auswirkungen des Ionenbeschusses an einer Modellprobe vorgegebener Tiefenstruktur und anschließend an Mischschichten unter Variation von Ionenstrahlparametern studiert. Die Modellprobe ist ein Re/Si/Re-Sandwich, wobei beim Durchsputtern der Grenzflächen die größten Veränderungen hinsichtlich elektronischer Eigenschaften und der Sputtermodifizierung zu erwarten sind. Letzteres muß jedoch nicht der Fall sein, wie AES-Tiefenprofiluntersuchungen an Si/Ni/Si- und Si/Cr/Si-Proben gezeigt haben [Zal 94]. Ergänzend zur Tiefenprofilanalyse werden Monte-Carlo-Simulationen des Ionenbeschusses [Zie 85, Möl 88, Bie 91] sowie Untersuchungen zur atomaren Struktur im Mikro- und Nanometerbereich eingesetzt.

Ziel der vorliegenden Arbeit sind Aussagen zur Sputtermodifizierung und zur Elektronenstruktur der *ex situ* gefertigten dünnen Schichten. Die Möglichkeiten der Faktoranalyse werden hierfür demonstriert und erweitert. Für diesen Zweck wird die Faktoranalyse insbesondere auf XPS-Daten angewendet, wobei die Interpretation der spektralen Charakteristik im Ionenbeschossenen Oberflächenbereich sich speziell auf Zusatzuntersuchungen mit AES, Phasenanalysen im Nanometerbereich sowie Simulations-rechnungen (Ionenbeschuß, Valenzbandstruktur) stützen kann.

## 2. Theoretische Grundlagen von Ionenstrahlexperimenten

Zum Abtrag der Oberflächenkontamination sowie zur Aufnahme von Konzentrations-Tiefenverteilungen (Tiefenprofile) von dünnen Schichten wird die Festkörperzerstäubung mittels Ionenbeschuß genutzt. Neben der Oberflächenzerstäubung ruft die Wechselwirkung des Ions mit dem Festkörper eine ganze Reihe von Prozessen hervor, die zur Ausbildung einer oberflächennahen modifizierten Schicht, der sogenannten *altered layer*, führen.

In diesem Kapitel sollen die für diese Arbeit wesentlichen Grundlagen von Ionenstrahlexperimenten sowie die zur Targetveränderung führenden Prozesse dargestellt werden. Letztere sind nicht alle unmittelbar mit den einfallenden Ionen verknüpft, sondern gehen auch vom bereits veränderten Target aus. Dabei ist wichtig, daß in der vorliegenden Arbeit Multikomponentmaterialien untersucht werden. Übersichtsdarstellungen theoretischer Konzepte der physikalischen Festkörperzerstäubung sowie zur Multikomponentzerstäubung sind in [Sig 81, Bet 83, Zie 85] zu finden, zusätzlich werden verstärkt sekundäre Prozesse berücksichtigt in [And 84, Kel 84, Sig 87, Sig 93].

Einschränkungen für die Betrachtungen sind hinsichtlich der Ionenstrahleigenschaften (siehe Kap. 4.3.) vorzunehmen. Sie beschränken sich auf den Parameterbereich typischer in der Oberflächenanalytik eingesetzter Ionenquellen: Edelgase, mittlere bis schwere Ionenmassen, Energien im niederen keV-Bereich, Ionenstromdichten von ca.  $10^{14}$  Ionen/(s·cm<sup>2</sup>).

### 2.1. Festkörperzerstäubung im Regime der linearen Stoßkaskaden

Impuls und Primärenergie des Ions werden in elastischen und inelastischen Stößen an das Target übertragen, wodurch Anregungs-, Umlagerungs- und Emissionsprozesse ausgelöst werden. Das in das Target eindringende Ion verliert seine Bewegungsenergie vor allem durch elastische Stöße mit den Targetatomen (nukleare Bremsung) und die inelastische Wechselwirkung mit den Elektronen (elektronische Bremsung). Als Maß für das Bremsvermögen einer Schicht mit der Atomdichte  $N$  dient der Bremsquerschnitt:

$$S_{n,e}(E) = -\frac{1}{N} \left( \frac{dE(E)}{dz} \right)_{n,e} \quad n \dots \text{nuklear}, \quad e \dots \text{elektronische Bremsung} \quad (\text{Y1})$$

Er gibt den Energieverlust  $dE$  eines Teilchens der Energie  $E$  in der Schicht  $dz$  an. Berechnungen für verschiedene Ion-Target-Kombinationen zeigen (dargestellt in [Sig 81]), daß die nukleare Bremsung für Primärenergien von (1-10) keV dominiert. Die elastischen Stöße des Primärions mit den Targetatomen sind daher entscheidend für die Reichweite bzw. das Eindringvermögen des Ions sowie für die Targetveränderung. Die atomare Wechselwirkung wird durch kugelsymmetrische, abgeschirmte Coulomb-Potentiale der Form:

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{Y2})$$

beschrieben. Hierbei sind  $Z_1, Z_2$  Kernladungszahlen,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $r$  der Kernabstand und  $a$  die Abschirmlänge für die Wechselwirkung, wobei die Funktion  $\Phi$  die elektronische Abschirmung der Atomkerne erfassen soll [Zie 85].

Nach *Sigmund* [Sig 81] lassen sich als Folge der eingesetzten Ionenenergien und Ionenmassen drei Regime elastischer Stoßprozesse unterscheiden. Bei Verwendung von Edelgasionen mit (1...5) keV Energie gilt das Regime der linearen Stoßkaskade. Die Atomverschiebung erfolgt in Rückstoßkaskaden, Rückstoßatome erhalten genug Energie aus Ion-Target-Stößen, um selbst Rückstoßkaskaden zu generieren. Die Dichte der Rückstoßatome ist jedoch so gering, daß Stöße zwischen sich bewegendenden Atomen kaum auftreten. Bremsquerschnitte nach Gleichung (Y1) sind unabhängig vom Bewegungszustand der Targetatome, Ion- und Targetatombewegungen sind entkoppelt. Dies ist um so mehr für unsere Experimente zutreffend, da wegen der

verwendeten Ionenstromdichten von  $j_0 \approx 10^{14}$  Ionen/(s·cm<sup>2</sup>) bei Stoßkaskadenabklingzeiten von  $10^{-12}$  s [Ber 64] die auftretenden Stoßprozesse als voneinander unabhängige Einzelereignisse zu betrachten sind. Energieübertrag und Streuung des Primärions und der Targetatome sind somit näherungsweise als eine Folge von Zweierstößen zwischen dem Projektil und ruhenden Targetatomen beschreibbar. Für den Energieübertrag des Zweierstoßes mit Streuwinkel  $\theta$  im Schwerpunktsystem [Zie 85] gilt:

$$T = 4 \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{Y3}),$$

wobei  $\theta = \pi - 2p \int_R^\infty \frac{dr}{r^2 \cdot g(r)}$  mit  $g(r) = \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{12}} - \frac{p^2}{r^2}}$  (Y4).

Im Streuintegral (Y4) sind  $p$  der Stoßparameter,  $R$  der minimale Abstand und  $E_{12}$  die Gesamtenergie der Stoßpartner. Aus dem Energieübertrag kann der nukleare Energieverlust  $(dE/dz)_n$  in linearer Transporttheorie berechnet werden [Sig 81], woraus sich die Zerstäubungsausbeute

Y als:  $Y \sim (dE/dz)_n / (N \cdot U^o)$  bzw. nach (Y1)  $Y \sim S_n / U^o$  (Y5)

ergibt. Die Zerstäubungsausbeute  $Y$  gibt das Verhältnis von pro einfallendem Ion abgelösten Targetatomen an. Oberflächenatome können den Festkörper verlassen, wenn ihr Impuls nach Betrag und Richtung ausreicht, um die Oberflächenbindungsenergie  $U^o$  zu überwinden. Die Proportionalität (Y5) beschreibt die experimentelle Beobachtung: Je mehr Energie von den Beschußteilchen in den Atomlagen nahe der Oberfläche abgegeben wird, desto größer ist bei sonst gleichen Bedingungen die Zahl der emittierten Festkörperatome.

Die Zerstäubungsausbeute ist von mehreren Ionenstrahlparametern sowie neben  $U^o$  von weiteren Targeteigenschaften abhängig [Bet 83, Rei 95]. Einige dieser Einflüsse werden in dieser Arbeit an gegebener Stelle diskutiert, insbesondere wichtig ist der Einfluß der Targetzusammensetzung. Zur Beschreibung des Zerstäubungsverhaltens von Multikomponent-materialien sind die partiellen Zerstäubungsausbeuten der Targetkomponenten zu betrachten.

Ihre Summe ergibt die totale Zerstäubungsausbeute:  $Y = \sum_l Y_l$  (Y6).

Vorzugssputtern ist definiert nach [And 84] als unstöchiometrischer Abtrag von Oberflächen-

atomen:  $\frac{Y_1}{Y_2} \neq \frac{X_1^o}{X_2^o}$  (Y7),

mit  $X_l^o$  als mittlerer Atomanteil an den zur Zerstäubung beitragenden obersten zwei bis drei Atomlagen [Bet 83]. Für das Regime der linearen Stoßkaskaden hat *Sigmund* [Sig 81] auf Grundlage von Zweierstoßnäherung und Transporttheorie eine Formel für das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten  $Y_i$  in einem Zweikomponententarget abgeleitet:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{X_1^o}{X_2^o} \cdot \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{2c} \cdot \left( \frac{U_2^o}{U_1^o} \right)^{1-2c} \quad \text{mit} \quad 0 < c < 0.25 \quad (\text{Y8}).$$

Der Powerparameter  $c$  stammt ursprünglich aus der klassischen Stoßtheorie mit  $c = 1$  für große Energien (Rutherford-Streuung) und  $c \approx 0$  bei sehr kleinen Energien (Hartkugel-Streuung, Billard), er wird jedoch in der Theorie der linearen Stoßkaskaden in den angegebenen Grenzen verwendet [And 74, Sig 81]. Angewendet auf ein interatomares Potential (Y2) mit der Abschirmfunktion  $\Phi \sim (r/a)^{-S}$ :

$$V(r) \sim r^{-1/c} \quad \text{mit} \quad c = (1+s)^{-1} \quad (\text{Y9})$$

enthält  $c$  die mittlere Kernabschirmung der Targetatome in Abhängigkeit von der Wechselwirkung mit dem Ion. Ein geringer Targeteinfluß sowie die Abhängigkeit von Ioneneigenschaften sind daher implizit in  $c$  enthalten. Ansonsten führt die Theorie der linearen Stoßkaskaden in (Y8) zu keiner expliziten Abhängigkeit von den Ionenstrahlparametern, sondern nur von Targeteigenschaften. Der Faktor  $(m_2 / m_1)^{2c}$  ist ein Maß für den Atomtransport im Target, er entspricht dem reziproken Verhältnis der Reichweiten der Targetatome bei gleicher Energie, z. B. infolge gleichen Energieübertrags [Haf 77]. Die Vorhersage von Gleichung (Y8) ist, daß leichtere und schwächer an die Oberfläche gebundene Atome bevorzugt gesputtert werden. Welcher Effekt, Massen oder Oberflächenbindungsenergie (chemische Bindungen), für das Vorzugssputtern dominiert, wurde für verschiedene Materialien experimentell geprüft [Bet 83, Kel 84]. Für Legierungen als Mischkristalle oder intermetallische Phasen dominieren Bindungseffekte [Kel 80].

Bei der Ableitung von Gleichung (Y8) wurde von einer ungestörten Oberfläche ausgegangen mit:

$$\frac{X_1^o}{X_2^o} = \frac{x}{1-x} \quad (\text{Y10}),$$

d. h. vom noch unveränderten Target mit Atomanteilen  $x$  bzw.  $1-x$  für die beiden Komponenten. Während des Ionenbeschusses ändert sich in vielen Fällen jedoch die Oberflächenkonzentration, bis sich aufgrund der Massenerhaltung eine Gleichgewichtssituation einstellt, in der das Target Material entsprechend seiner Volumenzusammensetzung verliert:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{x}{1-x} \quad \text{bzw.} \quad \frac{Y_1}{Y} = x \quad (\text{Y11}).$$

Dieses Sputtergleichgewicht (*steady-state*) wird sich bei ausreichend tiefen Temperaturen immer einstellen, wenn gegenläufige Prozesse wie die Volumendiffusion unwesentlich sind. Gleichung (Y8) gilt damit formal nur im Grenzfall Ionenfluenz  $\rightarrow 0$ . Dennoch wurde beispielsweise in [Hof 95] eine sehr gute Übereinstimmung theoretischer Werte nach Gleichung (Y8) mit experimentellen Zerstäubungsverhältnissen bei hohen Ionenfluenzen, das Sputtergleichgewicht eingeschlossen, festgestellt. Untersucht wurde TaSi<sub>2</sub> unter Beschuß mit (0.1 – 4.5)keV-Ar<sup>+</sup>-Ionen. Ausgeprägte Stoßkaskaden sind nach der Theorie [Sig 81] oberhalb von 1keV zu erwarten, dann wird auch experimentell der Sättigungswert für  $Y_{\text{Ta}}/Y_{\text{Si}}$  entsprechend Gleichung (Y8) erreicht [Hof 95].

Zum Abschluß dieses Abschnitts soll noch etwas zur elektronischen Bremsung gesagt werden. Die nukleare Bremsung überwiegt auch für Energien kleiner 1 keV wegen der sehr viel geringeren Masse der Elektronen. Allerdings finden nur wenige Stöße mit den Targetatomen gegenüber der großen Anzahl von Wechselwirkungen mit dem Elektronensystem des Festkörpers statt. Dabei ist entscheidend welches Modell für den elektronischen Energieverlust zugrundegelegt wird, wie Monte-Carlo-Simulationen mit dem Programm TRIM SP gezeigt haben [Eck 84]. Die elektronische Bremsung erfolgt zum einen kontinuierlich durch die nichtlokalisierte Wechselwirkung mit quasifreien Elektronen (Leitungselektronen),  $S_e \sim \sqrt{E}$  [Sig 81], aber auch bei der lokalisierten Wechselwirkung mit der Elektronenhülle eines Targetatoms. Letztere ist wirksamer [Eck 84] als die normalerweise betrachtete nichtlokalisierte Wechselwirkung [Sig 81] und wird in TRIM-Computersimulationen als gleich wahrscheinlich angesetzt [Zie 85], was in den meisten Fällen die experimentellen Ergebnisse richtig beschreibt [Eck 84].

## 2.2. Simulation des Ionenbeschusses mit TRIM-Computerprogrammen

Für detailliertere Aussagen zum experimentellen Sputterprofil hinsichtlich des Ionenstrahl- und targetabhängigen Zerstäubungsverhaltens sowie über oberflächennahe Konzentrationsverläufe sind Computersimulationen auszuführen. In dieser Arbeit werden ein statisches Computerprogramm [TRI 90], bekannt unter dem Kürzel TRIM (**TR**ansport of **I**ons in **M**atter) [Zie 85], sowie zwei darauf beruhende dynamische Simulationsprogramme, TRIDYN [Möl 88] und T-DYN [Bie 91], angewendet.

### Statisches TRIM

Im statischen TRIM werden der Transport des in das Target eindringenden Ions sowie die Stoßkaskaden unter der Nebenbedingung (Y10) simuliert. Hierzu bildet das Simulationsprogramm ein vollständig amorphes Target mit Atomen an zufälligen Plätzen nach. Die Berechnungen beruhen auf der Zweierstoßnäherung und der Monte-Carlo-Methode. Die Sorte des zu stoßenden, in Ruhe befindlichen Atoms, der Stoßparameter und der Azimutwinkel (Ablenkung in der Ebene senkrecht zur Streuebene) für die neue Projektilrichtung werden zufällig ausgewählt. Die Auswahl der Atomsorte erfolgt proportional zu deren stöchiometrischen Häufigkeit im Target. Die atomare Wechselwirkung nach Gleichung (Y2) bzw. (Y9) wird durch das sogenannte Universalpotential mit einer empirischen Abschirmfunktion  $\Phi$  beschrieben [Zie 85]. Zur Vereinfachung von (Y3), (Y4) wurde von *Biersack* und *Hagmark* ein empirischer Ansatz zur Bestimmung von  $\sin^2(\theta/2)$  gemacht, der ohne die Lösung des Streuintegrals (Y4) auskommt [Bie 80, Zie 85] und die Simulationen in vertretbarer Rechenzeit ermöglicht. Nach diskretem Energieübertrag, getrennt in atomare und elektronische Bremsung, werden Projektil und gestoßenes Targetatom hinsichtlich ihrer Energien mit einem Schwellenwert verglichen. Ist die kinetische Energie größer als die Verschiebungsenergie zur völligen Ablösung eines Atoms von seinem Gitterplatz ( $\sim 10$  eV), so wird das Projektil (Ion oder Targetatom) entsprechend der vorliegenden Atomdichte  $N$  um eine freie Weglänge  $\Lambda = 1/\sqrt[3]{N}$  in die Ablenkungsrichtung weitergesetzt, um erneut mit einem Targetatom wechselzuwirken. Sinkt die Energie aller beteiligten Atome und des Primärions unter die Verschiebungsenergie, dann gilt die Stoßkaskade als beendet, und es wird ein neues Primärion betrachtet.

Jedes Primärion startet mit einer vorgegebenen Energie, Position und Richtung an der Targetoberfläche. Abweichend von Gleichung (Y8) werden mit der Simulation die Abhängigkeit von den Ionenstrahlparametern Energie, Ionenmasse und Einfallswinkel explizit erfaßt. Da jedes Primärion ein Target mit im Mittel gleichen Eigenschaften vor sich sieht, können mit TRIM Starteffekte für die Targetmodifizierung untersucht werden. Insbesondere liefert die TRIM-Computersimulation Informationen über den von den eindringenden Ionen betroffenen Tiefenbereich. Durch die Atomverschiebungen ändert sich die Targetstruktur, es werden Leerstellen und Zwischengitteratome gebildet, das Primärteilchen selbst (Ion) wird implantiert. Mit den simulierten Störungsprofilen ergeben sich erste Anhaltspunkte zur möglichen Entwicklung der *altered layer*.

### Dynamische TRIM-Simulationen mit T-DYN sowie TRIDYN

Bei den dynamischen Simulationen wird im Gegensatz zum statischen TRIM mit einer Zwischenspeicherung der Konzentrationsveränderungen gerechnet, so daß jedes neue Ion auf ein bereits verändertes Target trifft. Dies erlaubt, experimentelle Sputterprofile zu simulieren bzw. die dynamische Entwicklung von Konzentrationsprofilen zu untersuchen. Zur Simulation von Sputterprofilen sind die Sputtertiefe sowie mit der experimentellen Methode vergleichbare Konzentrationen zu bestimmen. Letzteres wird im Anhang 7.1. abgeleitet. Die Simulation für ein Sputterprofil ist in einzelne Simulationsschritte  $l$  mit fester Ionenanzahl  $P$  unterteilt. Die

Sputtertiefe  $z_s$  wird mittels der simulierten partiellen Zerstäubungsausbeuten  $Y_l$  berechnet:

$$z_s = \sum_{l=1}^s a_l^3 \cdot Y_l \cdot P / q \quad (\text{Y12})$$

$a_l^3$       mittleres Atomvolumen der gesputterten Schicht  $l$   
 $q$         Sputterfläche .

Unterschiede zwischen T-DYN und TRIDYN bestehen hinsichtlich der verwendeten atomaren Wechselwirkungspotentiale, der Behandlung der elektronischen Bremsung sowie der Anzahl und Dickenvariation der Tiefenintervalle bzw. Targetschichten.

T-DYN ist als PC-Version verfügbar [TDY 91] und nutzt wie das statische TRIM das Universalpotential [Zie 85], die elektronische Bremsung wird nur aus dem Anfangszustand des Targets bestimmt und später als Interpolationswert eingesetzt. Das Target wird in 100 Schichten (*channels*) mit jeweils konstanter Atomanzahl unterteilt. Durch atomare Mischungs-vorgänge (atomares Mixing) und durch das Sputtern werden Atome zwischen den *channels* ausgetauscht bzw. aus dem Target entfernt. Ein Atom (auch das Primärion) kommt zur Ruhe, wenn seine Energie unter die sogenannte *cutoff*-Energie  $E_f$  abgesunken ist. Die Verschiebungsenergie (siehe oben) kann nicht mehr als Schwellenwert zur Entscheidung über das Stoppen des bewegten Atoms sowie das Ende der Stoßkaskade verwendet werden, vielmehr ist ein  $E_f$  kleiner gleich der kleinsten Oberflächenbindungsenergie der Targetatome zu wählen\*, um alle möglichen Sputterereignisse zu erfassen [Möl 84]. Um Dichteartefakte in den *channels* zu vermeiden, wird ebenso wie in TRIDYN eine als dynamische Erholung bezeichnete Prozedur durchgeführt [Bie 91, Möl 84, Möl 88]. In T-DYN darf die Atomdichte  $N_0$  in den *channels* innerhalb von  $[N_0/\sqrt{2}, N_0 \cdot \sqrt{2}]$  variieren [Bie 91], werden die Grenzen überschritten, so wird der unterbesetzte *channel* einem Nachbarchannel zugeordnet bzw. ein überbesetzter *channel* spaltet in zwei *channels* auf. Nach Abtrag des Oberflächenchannels wächst ein neuer *channel* mit *bulk*-Atomdichte in der Tiefe nach, so daß die Anzahl der *channels* konstant gehalten wird. Nach einer vorgegebenen Ionenanzahl werden die Atome den *channels* neu zugeordnet, so daß wieder in jedem *channel* die gleiche Summe verschiedener Atome enthalten ist. Eine ähnliche Prozedur der dynamischen Erholung wurde erstmals in das ebenfalls auf TRIM beruhende Programm TRIDYN eingebaut [Möl 84, Möl 88]. TRIDYN erlaubt detailliertere Untersuchungen zur Stoßkaskadenentwicklung [Möl 84], insbesondere wird die elektronische Bremsung für jeden *channel* neu berechnet, eine PC-Version ist derzeit jedoch nicht verfügbar. Für das atomare Wechselwirkungspotential (Y2) wird die sogenannte Kr-C-Abschirmungsfunktion benutzt [Wil 77], das Coulomb-Potential wird dadurch etwas stärker für größere Abstände abgeschirmt als durch die Abschirmungsfunktion des Universalpotentials [Con 86].

### 2.3. Die *altered layer* und sekundäre Prozesse

Der physikalische Zerstäubungsprozeß geht vom noch unveränderten Target aus [Sig 81], demgegenüber werden alle Prozesse, die mit einer Targetveränderung verbunden sind, als sekundäre Prozesse bezeichnet [Sig 93]. Darunter zählen zum einen die ionenstoßinduzierten Umlagerungs- und Anregungsprozesse, die auch von den beschriebenen dynamischen Simulationen nur teilweise einkalkuliert werden. Wie wichtig diese Prozesse für den oberflächennahen Schichtbereich sind, wird schon allein daran ersichtlich, daß von der durch das Primärion in den Festkörper eingebrachten Energie nur ein geringer Teil als Sputterabtrag in Form von wenigen abgelösten Targetatomen mit Energien in der Größenordnung von 10 eV

---

\* In dieser Arbeit wurden für die *cutoff*-Energie die Standardvorgaben der Simulationsprogramme benutzt:  
 $E_f = 0.1$  eV bei TRIDYN,  $E_f = 3$  eV bei T-DYN.

erscheint [Sig 81]. Die veränderte Targetstruktur und die energetische Anregung führen zum anderen zusätzlich zu Diffusions- und Segregationsprozessen im oberflächennahen Bereich, wobei die durch den Ionenbeschuß im Target erzeugten Defekte den lokalen Diffusionskoeffizienten für einzelne Elemente erhöhen [Bet 83]. Diese strahlungsinduzierten Prozesse sind von thermisch aktivierten Prozessen zu unterscheiden. Im Regime der linearen Stoßkaskaden ist dies von Bedeutung, denn der Ionenbeschuß kann in diesem Regime nicht zu einer dauerhaften Erhöhung der Targettemperatur führen. Desweiteren folgen dem amorphen Durchmischen des Targets entlang des Ionenpfades Relaxationsprozesse, die insbesondere bei Metallen zur Rekristallisation führen. Zusammengefaßt ergibt sich aus der Literatur [Sig 81, Bet 83, Kel 84, Sig 87, Sig 93] die nachfolgende Übersicht der beschußinduzierten Phänomene:

- Durchmischung des Targets (atomares Mixing)  
gerichtete Rückstoßimplantation der Targetatome durch die Primärionen  
diffusionsartiges Kaskadenmixing durch Stöße der Targetatome untereinander
- Implantation von Teilchen in das Target  
im Target zur Ruhe kommende Primärteilchen werden in den Atomverbund  
aufgenommen bzw. in das Gitter eingebaut
- Sputtereffekte  
Abtrag von Oberflächenatomen, Vorzugssputtern mit Anreicherung der schwerer zu  
entfernenden Komponente an der Oberfläche des Festkörpers; Aufrauung der  
Probenoberfläche infolge lokal unterschiedlicher Abtragsgeschwindigkeiten.
- Thermische und strahlungsverstärkte Diffusion  
wirken Konzentrationsveränderungen entgegen und verbreitern die beschußmodifizierte  
Zone; im Regime der linearen Stoßkaskaden wird die Targettemperatur kaum erhöht,  
Defekte erhöhen im allgemeinen die lokalen Diffusionskoeffizienten
- Gibbssche Segregation und strahlungsinduzierte Segregation  
Ausscheidung bestimmter Elemente an der Oberfläche des Festkörpers erzwungen  
durch Konzentrationsveränderungen im oberflächennahen Bereich; die strahlungs-  
induzierte Segregation zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit [Bet 83] und wird bei  
niedrigen Temperaturen unterdrückt [Sig 93]
- Chemische Effekte  
bestehende chemische Bindungen werden aufgebrochen, neue Verbindungen können  
hervorgerufen werden; z. B. werden viele Metalloxide unter Ionenbeschuß zu  
Suboxiden oder sogar bis zum Metall reduziert [Kel 84], wobei die Oxidfragmente im  
Anschluß an die Stoßkaskade wieder miteinander reagieren können [Vas 90, Iva 96]
- Strukturveränderungen des Targets  
entlang des Ionenpfades werden Defekte erzeugt, anschließende Relaxationsprozesse  
können zur Rekristallisation führen; bei Halbleitern erhöht sich in der Regel die Defekt-  
dichte bei weiterem Ioneneinfall, und es kommt zur Amorphisierung; in Mehrkompo-  
nentenmaterialien kann es im Zusammenhang mit chemischen Effekten, Segregation  
und Diffusion zur Phasenbildung und Kristallisation kommen [Man 92, Sig 93]\*

In Abwesenheit thermisch aktivierter Prozesse werden die Veränderungen der Targetzusammensetzung durch Vorzugssputtern, atomares Mixing, Ionenimplantation und die Relaxation des Targets verursacht [Sig 93]. Diese Prozesse können mit den im vergangenen Kapitel 2.2. beschriebenen dynamischen Simulationsprogrammen erfaßt werden. Die Relaxation

---

\* Die ionenstrahlinduzierte Kristallisation und Phasenbildung wird üblicherweise mit Implantationsmethoden bei Projektilenergien von mehreren 10 keV bis MeV erzielt und wird als Ionenstrahlsynthese (IBS) bezeichnet [Man 92].

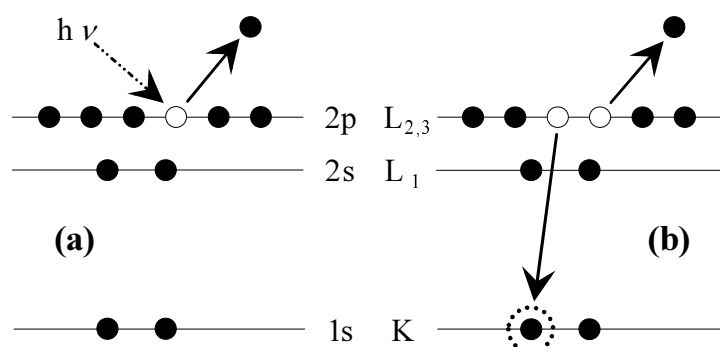
des Targets in einen stabileren Zustand ist eine unmittelbare Folge des atomaren Mixings. Eine Dichtezunahme im Bereich der mittleren Ioneneindringtiefe bei gleichzeitigem Materialabbau in Oberflächennähe ergibt mechanisch instabile Dichte- bzw. Druckgradienten, die sofort relaxieren müssen [Sig 93, Oli 93]. In Monte-Carlo-Simulationen wie T-DYN oder TRIDYN wurde hierzu die dynamische Relaxation eingeführt [Möl 84, Bie 91]. In analytischen Modellen wird die Relaxation mit zusätzlichen Diffusionsströmen, aber willkürlichen Diffusionskoeffizienten bedacht [Ste 92, Oli 93, Ste 95, Hof 95]. Ein Ausgangspunkt für weitere Targetveränderungen ist die lokale Defektrate während des Ionenbeschusses. Nach [Lam 78] werden Segregation und lokale Phasenbildung (Prezipitation) entweder in der Tiefe der größten Defektbildung begünstigt oder bei starker Bindung zwischen Zwischengitter-atomen und Leerstellen zur Oberfläche sowie tief ins Target, über den vom Ionenstrahl betroffenen Bereich hinaus, transportiert.

Die Zusammenstellung zeigt, daß nicht nur das Vorzugssputtern zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung im Oberflächenbereich führt. Für diese Veränderungen beim Ionenbeschuß von Legierungen im keV-Bereich wird in [Sig 93] die Rolle von Vorzugssputtern und Rückstoßimplantation noch als offenes Problem angesehen. Hierzu wird diese Arbeit Beiträge liefern. Überdies resultieren, wie oben dargelegt, aus den beschuß-induzierten Prozessen Gradienten in der lokalen Zusammensetzung und in der atomaren Struktur des Targets, die Triebkräfte für chemische Verbindungsbildung oder für die Bildung von Phasen sein können. Dies ist bei einer Oberflächenanalyse über die mittels dynamischen TRIM-Simulationen zu erfassenden Effekte hinaus zu berücksichtigen.



### 3. Spektroskopie und Analyse von Photo- sowie Augerelektronen

Der Spektroskopie von Photo- und/oder Augerelektronen sind zahlreiche Arbeiten gewidmet. Die wesentlichen Aspekte für diese Arbeit sollen im folgenden dargelegt werden. Für weitere Details sei auf [PSA 90, Wat 94, Lin 94, Mou 95, Hüf 95] und speziell zur Energiereferenz sowie für eine Übersicht über Konzepte zur Interpretation von Rumpfniveaushiftungen auf [Ege 87] verwiesen.



**Abb. 3-1.** Spektroskopieereignisse für ein Modellatom mit den für XPS bzw. AES üblichen Energieniveaubezeichnungen [Bri 90]: **(a)** ein Photon der Energie  $h\nu$  löst ein 2p-Photoelektron aus, der Endzustand ist einfach-ionisiert, **(b)** Auger-Prozeß zum Füllen eines Lochs in der K-Schale führt zur Emission eines  $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Elektrons, der Endzustand ist zweifach-ionisiert.

Die Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit einer Probe führt zur Auslösung von Photoelektronen elementspezifischer und anregungsabhängiger Energie. Der Prozeß ist schematisch skizziert in Abb. 3-1a. Mit der Energie des Photons  $h\nu$  wird die Ionisierungsenergie für ein atomares Subniveau (2p in Abb. 3-1a bzw. K-Schale in Abb. 3-1b) aufgewendet und dem ausgelösten Elektron  $e^-$  eine kinetische Energie mitgegeben. Die Rückstoßenergie ist nur für sehr leichte Atome signifikant und wird im allgemeinen vernachlässigt [Ege 87, Wat 94]. Somit ist als Reaktionsschema zu schreiben:



vom atomaren Grundzustand  $Z$  zum angeregten, ionisierten Endzustand  $Z^+$ . Das XPS-Ereignis ist nach  $\sim 10^{-16}$  s beendet [Ege 87]. Das zurückbleibende Loch hat nach [Bri 90] eine Lebensdauer von  $(10^{-15}-10^{-13})$  s und kann über zwei verschiedene Mechanismen wieder gefüllt werden. Zum einen kann dies durch ein Elektron von einer äußeren Schale unter Aussendung der Energiedifferenz in einem Photon geschehen. Andererseits wurde 1923 von *Auger* in Nebelkammerexperimenten beobachtet, daß nach der Emission eines Photoelektrons von derselben Position ein zweites Elektron ausgesendet wurde. Überdies war die Energie dieses Elektrons unabhängig von der Energie der anregenden Strahlung und charakteristisch für verschiedene Elemente [Aug 25]. Der strahlungslose, elektrostatische Auger-Prozeß ist für die nachfolgenden Untersuchungen wichtig. Wie in Abb. 3-1 angedeutet liefert das Augerelektron Informationen über den ionisierten Endzustand der XPS-Messung, zudem kann es mit demselben Spektrometer gemessen werden. Überdies ist für Si-Atome bei ionisierter K-Schale die Relaxationswahrscheinlichkeit über den Auger-Prozeß nahezu eins, u. a. [Lin 94], so daß der gesamte Anregungs- und Abregungsprozeß für die Rumpfniveaus nahezu vollständig über Elektronenspektroskopie erfaßt werden kann. In Abb. 3-1b ist der Auger-Prozeß zur Emission eines  $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Elektrons schematisch dargestellt.

Das XPS-Experiment kann in drei unabhängige Teilschritte aufgespalten werden [Hüf 95]:

- (1) Photoionisation eines Atoms infolge Absorption eines Photons,
- (2) Transport des ausgelösten Elektrons zur Oberfläche,
- (3) Detektion nach Übergang durch die Oberfläche ins Vakuum.

Nach Teilschritt (1) kann sich alternativ, wie oben dargelegt, ein Auger-Prozeß anschließen. Teilschritte (2) und (3) gelten dann auch für das AES-Experiment. Während des Teilschritts (2) kann das Elektron durch Stoßprozesse Energie verlieren. Dies geschieht über die Wechselwirkung mit Elektronen und weniger mit Phononen. Der wahrscheinlichste Energieverlust in einem einzelnen Stoßereignis beträgt 10-30 eV und entspricht der Anregung von Plasmonen. Mit zunehmender Weglänge des Elektrons im Festkörper wird die Verteilung der Energieverluste jedoch strukturloser um einen sich verbreiternden zu höheren Verlustenergien (kleinere kinetische Energien) rückenden Verlustpeak [Tou 88]. Besitzt das Elektron für den letzten Schritt (3) noch genügend kinetische Energie zur Überwindung des Oberflächenpotentials (Austrittsarbeit typischerweise 2-6 eV [Mic 77]), so kann es im Spektrometer nachgewiesen werden. Die Energieverluste führen einerseits zu einer geringen Austrittstiefe der nur elastisch gestreuten Elektronen und damit zur hohen Oberflächenempfindlichkeit der beiden Methoden, andererseits zu einem kontinuierlichen Untergrund, der für eine quantitative Analyse der Peaksignale zu entfernen ist. Der Untergrundabzug ist nicht zu vereinheitlichen und wird daher auch erst anhand der experimentellen Spektren (5. Kapitel) behandelt. Die Quantifizierung der Signalintensitäten wird im nächsten Kapitel 3.1. besprochen.

Auch Teilschritt (1) unterliegt Vielteilcheneffekten. Neben Potentialverhältnissen im neutralen Grundzustand ist insbesondere die Wechselwirkung der am Ort des ionisierten Atoms verbliebenen Elektronen mit dem Lochzustand zu berücksichtigen. Wie bereits angedeutet, liefert hierzu die Auger-Spektroskopie ergänzende Aussagen über das Sondenatom. Darum wird es in Kapitel 3.2. gehen.

Kapitel 3.3. behandelt die Peakformanalyse im Hinblick auf die Bewertung von Peakcharakteristik und Peaküberlagerungen. Alternativ zum traditionellen Peakfitten wird die Faktoranalyse zur Auswertung von Rumpfniveauspektren vorgestellt.

In Ergänzung zu den Rumpfniveauspektren kann mittels XPS auch die Valenzbandregion gemessen werden. Trotz der eine Größenordnung schlechteren Auflösung beim Einsatz von Labor-Röntgenquellen ( $MgK\alpha$ - und  $AlK\alpha$ -Strahlung) gegenüber der Anregung der Photoemission mit UV-Licht (UPS) sind solche Messungen nützlich. Zum einen wird mit XPS im wesentlichen die Valenzbandzustandsdichte gemessen im Gegensatz zur Beschränkung von UPS auf direkte Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen in Festkörpern [Hüf 95]. Zum anderen sind mit XPS-Valenzbandspektren Proben unterscheidbar, die ähnliche Rumpfniveaulinien zeigen, u. a. [Wat 94]. Im Kapitel 3.4. wird es zudem noch um Auger-Übergänge gehen, an denen Valenzzustände beteiligt sind.

### **3.1. Quantifizierung der atomaren Zusammensetzung**

Analysen zur elektronischen Struktur werden in dieser Arbeit auf eine Atomanteilskala bezogen. Die Atomanteile werden hierzu direkt aus den XPS- bzw. AES-Messungen element-spezifischer Peaks ermittelt, wobei Peakflächenintensitäten ausgewertet werden. Auszugehen ist daher von einer allgemeinen Formel für die Signalintensität eines Peaks auf der Energieskala. Dieses grundlegende Vorgehen ist im Anhang 7.1. dargestellt. Unter Berücksichtigung von Parametern der anregenden Strahlung und des Spektrometers sowie Annahmen zur Atomverteilung wird die atomare Zusammensetzung des Untersuchungsgebiets quantifizierbar. Im folgenden werden Betrachtungen für homogene Mischschichten mit ebener Oberfläche vorgestellt.

### 3.1.1. XPS-Quantifizierung

Für homogen zusammengesetzte Proben gibt es prinzipiell zwei Wege zur Konzentrationsbestimmung über Intensitätsverhältnisse. Zum einen können mehrere geräte-, element- und matrixspezifische Faktoren in einem atomaren Empfindlichkeitsfaktor  $S_A$  [Wag 81] zusammengefaßt werden (siehe auch Kap. 7.1.), so daß sich ergibt:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{S_A \cdot X_A}{S_B \cdot X_B} \quad (S2).$$

$A, B$	Elemente in Matrix $m$
$X_A(x, y, z)$	Atomanteil an Element $A$
$I_A$	Photoelektronenstrom von Element $A$ in Matrix $m$

Für mehr als zwei Elemente ergibt sich mit  $\sum_i X_i = 1$  :

$$X_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_i I_i / S_i} \quad (S3).$$

Für unser XPS-Gerät liegen tabellierte Werte für  $S_A$  vor [Wag 81], wobei kalibrierte gerätespezifische Funktionen mit der PHI-ACCESS-Software [PHI 95] eingerechnet werden. In Messungen von Verbindungsstandards wurde deren Zusammensetzung bei Berechnungen auf Grundlage der  $S_A$  mit Abweichungen in der Größenordnung von 10 % reproduziert [Wag 81, Sea 90].

Beim zweiten Weg sind Proben bekannter Zusammensetzung (Standards: hervorgehoben mit  $st$ ) unter den gleichen Bedingungen wie die unbekannte Probe zu messen, dann kann neben der energieabhängigen Gerätespezifität die (S2) innewohnende Matrixabhängigkeit überwunden werden. Damit ist dieser Weg zur Quantifizierung zu bevorzugen. (S2) bietet jedoch eine Kontrollmöglichkeit für die Güte der zusätzlichen Standardmessungen. Ohne Matrixkorrektur sollten die Konzentrationswerte der Mischschichten bis auf 10 % den auf (S2) beruhenden Werten entsprechen.

$$\frac{I_A}{I_A^{st}} = \frac{X_A a_m^{-3} \lambda_m(E_A)}{X_A^{st} (a_A^{st})^{-3} \lambda_A^{st}(E_A)} \quad (S4)$$

$a_m^3$	mittleres Atomvolumen in Matrix $m$
$E_A$	kinetische Energie des Photoelektrons vom Element $A$
$\lambda_m(E_A)$	mittlere freie Weglänge des Elektrons der Energie $E_A$ in der Matrix $m$

Zur Bewahrung der Übersichtlichkeit sind die  $I_A^{st}$  im folgenden als mit Division durch  $X_A^{st}$  normalisiert zu betrachten ("Elementstandards"). Dann ergeben sich mit (S4) das Konzentrationsverhältnis sowie die Atomanteile für ein Zweikomponentensystem zu:

$$\frac{X_A}{X_B} = F_{AB} \frac{I_A / I_A^{st}}{I_B / I_B^{st}} \quad \text{mit} \quad F_{AB} = \frac{\lambda_m(E_B) \lambda_A^{st}(E_A)}{\lambda_m(E_A) \lambda_B^{st}(E_B)} \left[ \frac{a_B^{st}}{a_A^{st}} \right]^3 \quad (S5)$$

$$X_A = \frac{I_A / I_A^{st}}{I_A / I_A^{st} + F_{BA} \cdot I_B / I_B^{st}} \quad \text{mit} \quad X_A + X_B = 1 \quad (S6).$$

Der Matrixfaktor  $F_{AB}$  enthält eine Atomdichtekorrektur für die Standardproben sowie die Korrektur für unterschiedliche Elektronenaustrittstiefen aus den Standard- und den zu analysierenden Proben. Wenn ein Standard eine höhere Atomdichte hat, dann ergibt sich eine höhere XPS-Intensität ( $I_A^{st}$ ) allein infolge der größeren Atomanzahl im Untersuchungsgebiet. Daher ist  $I_A^{st}$  des Standards mit dem kleineren Atomvolumen zu reduzieren. Das mittlere Volumen für ein Atom der Matrix  $m$  wird bestimmt durch die Relation:

$$a_m^3 = \frac{M}{\rho L} \quad \text{mit} \quad L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{S7})$$

$L$  Loschmidtsche Konstante

$M$  relative Atommasse

**Fehler! Textmarke nicht definiert.** Massendichte.

Falls die Massendichte eines Verbindungsstandards unbekannt ist, kann als Näherung über die individuellen atomaren Volumina summiert werden:

$$a_m^3 = \sum_i X_i a_i^3 \quad (\text{S8}).$$

Mit der Austrittstiefenkorrektur wird die mit der freien Weglänge verbundene unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie und der Matrix, die sie durchlaufen, berücksichtigt. Als Austrittstiefe für ein Elektron der Energie  $E_A$  in Matrix  $m$  ist der Term  $\lambda_m(E_A) \cos \Theta$  definiert [Hof 90], dabei ist  $\Theta$  der zur Probennormalen gemessene Abnahmewinkel zum Spektrometer. Das Dreifache der Austrittstiefe wird auch XPS-Informationstiefe genannt. Für eine homogen zusammengesetzte Probe kommen bei exponentieller Dämpfung der Photoelektronensignale (siehe Kap. 7.1.) 95% der nachweisbaren Photoemission von  $A$ -Atomen aus einer Oberflächenschicht der Dicke  $3 \cdot \lambda_m(E_A) \cos \Theta$ . Mit  $\lambda_m$  wird die mittlere freie Weglänge des Elektrons zwischen zwei inelastischen Stößen im Festkörper bezeichnet. Der inelastische Stoß führt dazu, daß das Photoelektron nicht mehr zur Intensität bei der charakteristischen Energie des XPS-Signals beiträgt. Die Photoelektronen werden auf ihrem Weg zur Festkörperoberfläche im allgemeinen auch elastisch gestreut, daher ist der mittlere Abstand  $\lambda_m$  etwas kleiner als theoretische inelastische freie Weglängen [Jab 87, Tan 90]. Werte für  $\lambda_m$  ergeben sich aus Experimenten mit *in situ* aufgedampften Deckschichten. Diese liefern Dämpfungslängen für Substratelektronen mit (10-2000) eV Energie von typischerweise (0.5-5.0) nm. Seah und Dench geben für die freie Weglänge in unterschiedlichen Materialgruppen universelle Relationen aus Interpolationen experimenteller Dämpfungslängen an [Sea 79]. Für Elementschichten ergab sich im Energiebereich (1-6000) eV:

$$\lambda_m(E) = \frac{538 a_m}{E^2} + 0.41 \sqrt{a_m^3 E} \quad (\text{nm}) \quad \text{mit } E \text{ in eV und } a_m \text{ in nm} \quad (\text{S9}).$$

In dieser Arbeit wird (S9) auch für Mischschichten sowie Legierungen angewendet, entscheidend für  $F_{AB}$  ist die Abhängigkeit vom mittleren Atomvolumen  $a_m^3$ . Für anorganische Verbindungsschichten, Oxide und Halogenide, wurde in [Sea 79] die gleiche Abhängigkeit, nur mit etwas abweichenden Koeffizienten interpoliert. Speziell für Oxidschichten steht statt 0.41 in (S9) der Faktor 0.55 [Sea 90]. Über (S8) und (S9) hängt der Matrixfaktor  $F_{AB}$  in (S5) selbst von der atomaren Zusammensetzung ab. Mit der QUAX-Software [QUA 91] werden daher die Atomanteile  $X_A$  nach (S6) iterativ bestimmt, wobei als Startwert  $F_{AB}$  gleich Eins gesetzt wird. Der erste Term in (S9) ist jedoch für Energien von etwa 1000 eV vernachlässigbar. Der Matrixfaktor  $F_{AB}$  wird dann konzentrationsunabhängig und vollständig von der Atomdichte-

korrektur bestimmt:

$$F_{AB} \approx \left[ \frac{a_B^{st}}{a_A^{st}} \right]^{3/2} \quad (\text{S10}).$$

Es bleibt anzumerken, daß Gleichung (S9) auf einem Fit zu experimentellen Daten mit Streuungen von bis zu 100 % basiert. Eine bessere Beschreibung für die Energie- und Materialabhängigkeit von  $\lambda_m$  scheint sich mittels theoretischer Ansätze zu ergeben. Eine allgemeine Gleichung für inelastische freie Weglängen  $\lambda_{inelast}$  wurde von Tanuma *et al.* [Tan 90] aus einer modifizierten Form der Bethe-Formel für inelastische Elektronenstreuung im Festkörper [Bet 30] entwickelt. Die Fitfunktion beruht auf aus neueren optischen Daten berechneten Werten für  $\lambda_{inelast}$ . Sie beschreibt die Energieabhängigkeit der freien Weglänge in

unterschiedlichen Materialien besser als (S9), beruht jedoch auf einer größeren Anzahl von materialabhängigen Parametern und erfordert bei Nichtleitern zusätzlich noch den Wert der Bandlücke. Des weiteren gibt es trotz theoretischer Abschätzungen zum Verhältnis  $\lambda_m / \lambda_{inelast}$  [Jab 87],  $\lambda_{inelast}$  etwa 15-30 % größer als  $\lambda_m$ , noch keinen analytischen Ausdruck zur Umrechnung von  $\lambda_{inelast}$  in  $\lambda_m$ . Aufgrund der angegebenen Probleme der theoretischen Ansätze wird in dieser Arbeit die einfachere Gleichung (S9) verwendet.

### 3.1.2. AES-Quantifizierung

Für homogene Proben kann die AES-Quantifizierung analog zum vorangegangenen Abschnitt vorgenommen werden. Im Vergleich zu Elementstandards wie in (S4) bzw. (S5) sind Atomkonzentrationen mit Gleichung (S6) mittels des Matrixfaktors:

$$F_{AB} = \frac{[1 + r_A^{st}(E_A^j)] \cdot [1 + r_m(E_B^i)] \cdot \lambda_m(E_B) \lambda_A^{st}(E_A) \left[ \frac{a_B^{st}}{a_A^{st}} \right]^3}{[1 + r_B^{st}(E_B^i)] \cdot [1 + r_m(E_A^j)] \cdot \lambda_m(E_A) \lambda_B^{st}(E_B) \left[ \frac{a_B^{st}}{a_A^{st}} \right]^3} \quad (S11)$$

$1 + r_m$	matrixabhängiger Rückstrefaktor für die Ionisierung von A mit $E_A^j$
$E_A^j$	Bindungsenergie der Elektronen auf dem primär zu ionisierenden Niveau j
$E_A$	kinetische Energie des Augerelektrons vom Element A

zu bestimmen. Mit dem Rückstrefaktor wird berücksichtigt, daß aus größerer Probentiefe rückgestreute Primärelektronen ebenfalls zur Ionisierung im spektroskopierbaren Oberflächenbereich (siehe vorangegangener Abschnitt) und damit zur Emission von Augerelektronen beitragen. Für die Rückstrefaktoren unter unseren experimentellen Bedingungen ist in [QUA 91] ein analytischer Ausdruck von Shimizu [Shi 83] implementiert, der auf Monte-Carlo-Simulationen zur Elektronenstreuung in homogenen Targets zurückgeht [Ich 81]. Für einen 30°-Einfallswinkel des Elektronenstrahls zur Probennormalen gilt:

$$1 + r_m = 1 + (0.462 - 0.777 \cdot Z^{0.20}) \left( \frac{E_p}{E_A^j} \right)^{-0.32} + (1.15 \cdot Z^{0.20} - 1.05) \quad (S12).$$

Der Rückstrefaktor ist neben  $E_p$  und  $E_A^j$  noch von der Kernladungszahl  $Z$  abhängig. Zur Beschreibung des Rückstrefaktors von Mehrkomponentenmaterialien wird die mittlere Kernladungszahl der vorhandenen Elemente verwendet [Ich 81].

Abschließend sei vermerkt, daß lokale Abweichungen von einer mittleren Probenzusammensetzung einen größeren Einfluß auf die AES-Signalintensitäten haben als auf die XPS-Messung. Dies ist zum einen bedingt durch die Elektronenrückstreuung. Zum anderen erlaubt die hohe Fokussierbarkeit des Primärelektronenstrahls eine um mehrere Größenordnungen höhere laterale Auflösung, was wiederum günstig ist für Aussagen zur chemischen Zusammensetzung in Mikrobereichen sowie zumindest teilweise auch zur Aufklärung der Bindungsspezifität dient.

### 3.2. Analyse der Peaklagen von Rumpfniveaus

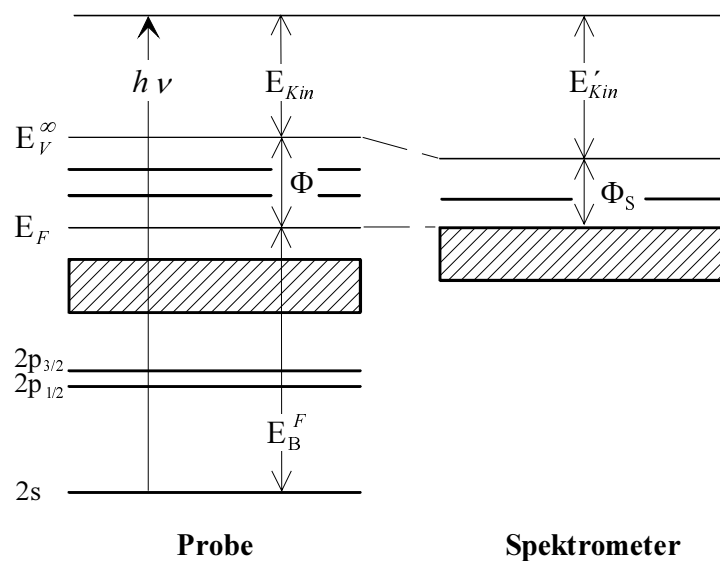
In XPS-Untersuchungen werden Peakpositionen auf der Bindungsenergieskala zur Identifizierung chemischer Zustände, z. B. unterschiedliche chemische Verbindungen, und/oder physikalischer Zustände, z. B. Oberflächenzustände, benutzt. Die Elektronenbindungsenergie  $E_B$  ergibt sich aus der totalen Energieänderung bei der Ionisierung des betrachteten Atoms. Sie ist per Definition die Energie des ionisierten Zustands über dem neutralen Grundzustand [Ege 87]. Nach (S1) ergibt sich:

$$E_B(Z^+) = h\nu - E_{Kin}(e^-) \quad (S13).$$

Als Energiereferenz in Gleichung (S13) dient das Vakuumniveau  $E_V^\infty$ , bei dem das ausgelöste Elektron frei vom atomaren System und als in Ruhe anzusehen ist. Diese Energiereferenz ist jedoch in der XPS-Messung an Festkörpern nicht zugänglich. Stattdessen wird  $E_B^F$  für Metalle relativ zur Bindungsenergie eines Elektrons vom Fermienergie  $E_F$  gemessen. Hierzu wird das Elektron in einem Spektrometer nach Durchlaufen des Potentials  $\Phi_S$  betrachtet.

$$E'_{Kin} = h\nu - E_B^F - \Phi_S \quad (S14)$$

Die Energiebestimmung ist unabhängig vom zu überwindenden Oberflächenpotential  $\Phi$  der Probe. Gleichung (S14) gilt auch für Halbleiter, wenn die Probe unter den XPS-Bedingungen genügend leitfähig ist, d. h. keine Aufladungen auftreten (Abb. 3-2). Wegen der Bandlücke sind die Verhältnisse komplizierter als im Metall. Die Besetzung von Oberflächenzuständen führt zu Potentialunterschieden zum Probenvolumen und kann die Lage von  $E_F$  in der Bandlücke an der Oberfläche festlegen. Beim Legieren oder bei Verbindungsbildung verschieben sich die Rumpfniveaus tendenziell mit  $E_F$  [Ege 87].



**Abb. 3-2.** Messung von Bindungsenergien  $E_B^F$  (dargestellt für ein 2s-Photoelektron) eines Modellatoms von einem Festkörper (die schraffierten Rechtecke symbolisieren Valenzbänder) bezüglich der Fermienergie  $E_F$  des Spektrometers unter Ausnutzung des Kontaktpotentials  $\Phi$ - $\Phi_S$ .

Relevant für die Untersuchungen in dieser Arbeit sind Rumpfniveaushiftungen  $\Delta E_B$  relativ zum elementaren Zustand (Elementstandard).  $\Delta E_B$  wird auch als *chemical shift* bezeichnet und durch nichtäquivalente Atome desselben Elements in einem Festkörper hervorgerufen, wobei die Nichtäquivalenz verschiedene Ursachen haben kann, z. B. Oxidationszustand, molekulare Umgebung, Gitterplatz [Bri 90].

Nach einem Modell von Siegbahn et al. [Sie 69] hängt  $\Delta E_B$  für ein Rumpfniveau  $i$  von der Änderung der Valenzladungsverteilung ab:

$$\Delta E_B^0(i) = k\Delta q_m + \Delta V_m \quad \text{mit} \quad V_m = \sum_{m \neq n} \frac{q_m}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{mn}} \quad (S15)$$

$q_m$  Valenzladung zum Atom  $m$

$V_m$  Potential des Atoms  $m$  im Feld der Ladungen der Nachbaratome im Abstand  $r_{mn}$

$\epsilon_0$  Dielektrizitätskonstante.

In (S15) werden die Atome als Hohlkugeln mit Valenzladungen  $q_m$  an der Oberfläche betrachtet, damit ist das elektrostatische Potential innerhalb der Kugeln an allen Punkten gleich  $q_m/r_v$  ( $r_v$  ... mittlerer Valenzorbitalradius). Ladungsänderungen  $\Delta q_m$  verändern das Potential um  $\Delta q_m/r_v$ . Entsprechend verschieben sich alle Rumpfniveaus, eine positive Bindungsenergie-verschiebung ist mit einer Abnahme der Valenzelektronendichte am Atom  $m$  (z. B. durch Oxidation) verbunden. Der zweite Term  $\Delta V_m$  ist jedoch nicht zu vernachlässigen und hat entgegengesetztes Vorzeichen. Die Bezeichnung  $\Delta E_B^0$  in Gleichung (S15) soll andeuten, daß der *chemical shift* vereinfachend auf Probeneigenschaften im neutralen Grundzustand zurückgeführt wurde. Der Polarisierungseffekt des Rumpflochs auf die umgebenden Elektronen wird vernachlässigt. Grundzustandskonzepte wie für Gleichung (S15) haben sich dennoch als sehr nützlich zur Interpretation von  $\Delta E_B$  erwiesen [Bri 90].

Der Relaxation des Elektronensystems kann, wie unten dargelegt wird, über die Auger-Parameter-Relation nach *Wagner* [Wag 75] in der Form [Wag 90]:

$$\alpha = E_B(i) + E_K(jkl) \quad (S16)$$

Rechnung getragen werden. Hierzu ist für ein Element neben  $E_B(i)$  auch die kinetische Energie  $E_K(jkl)$  eines Auger-Übergangs zwischen Rumpfniveaus mit demselben Spektrometer zu messen. Dies ist nicht für alle Elemente möglich, aber gerade für Silizium ist eine relativ scharfe  $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Linie meßbar. Wegen der Unterscheidbarkeit von unterschiedlichen chemischen Verbindungen vermittelt ihrer Auger-Parameter  $\alpha$ , tabellarische Zusammenstellungen in [Wag 88, Wag 90], ist ein zusätzlicher Parameter zur Charakterisierung von nichtäquivalenten Si-Atomen verfügbar. Überdies hat die Wahl der Energiereferenz keinen Einfluß auf  $\alpha$ , Fermi-niveau- und Vakuum-niveaudaten sind direkt miteinander vergleichbar. Dies ist u. a. wichtig für Isolatoren, denn  $E_B^F = 0$  eV ist wegen Aufladungen der Probe nicht mehr beobachtbar.

Beim Vergleich unterschiedlicher chemischer Umgebungen gilt in guter Näherung [Tho 80]:

$$\Delta E_B(i) = \Delta \epsilon_i - \Delta R^{ea}(i) \quad (S17)$$

$$\Delta E_K(jkl) \approx -\Delta \epsilon_j + 3 \Delta R^{ea}(j) \quad (S18)$$

für die *chemical shifts* der XPS- ( $\Delta E_B$ ) bzw. AES-Messungen ( $\Delta E_K$ ). Dabei bedeuten  $\Delta \epsilon_i$  Potentialänderungen im Grundzustand, der über theoretische Energieeigenwerte  $\epsilon_i$  [Ege 87] beschrieben wird, und  $\Delta R^{ea}$  Änderungen der extraatomaren Relaxationsenergie. Der inneratomare Anteil der Relaxation, Schrumpfen der Atomorbitale bei Rumpfionisation, wird als unabhängig von der chemischen Umgebung angesehen.  $\Delta E_K$  wird stärker als  $\Delta E_B$  durch die eingebrachte Störung, Loch bzw. Punktladung, bestimmt. In linearer Antworttheorie für den zweifach-ionisierten Zustand steht mit  $\Delta R^{ea}(kl) = 4 \Delta R^{ea}(j)$  in (S18) das Gleichheitszeichen [Ege 87], Terme höherer Ordnung sind für die meisten Materialien klein [Tho 80]. Die Summe von (S17) und (S18) ergibt nach Gleichung (S16) die Änderung des Auger-Parameters  $\alpha$ :

$$\Delta \alpha = \Delta E_B(i) + \Delta E_K(jkl) \approx 2 \Delta R^{ea}(j) \quad (S19),$$

wobei für die Näherung  $\Delta E_B(i) = \Delta E_B(j)$  angenommen wurde.

Die Theorie für  $\Delta\alpha$  wurde kürzlich unter Berücksichtigung nichtlinearer Terme ausgebaut in [Wei 95] für Metalle und Halbleiter sowie in [Fil 98] für Halbleiter und Isolatoren. In Metallen wirkt ein effizienter lokaler Abschirmungsmechanismus, das Loch im Rumpfniveau führt nicht zu einer Polarisierung der Umgebung. Einzig das Zusammenziehen der besetzten Valenzorbitale könnte sich auswirken. In [Wei 95] wurde festgestellt, daß Elektronen mit sp- oder d-Charakter eine unterschiedlich starke Abschirmung des Lochzustandes bewirken. Die Polarisierbarkeit der Lochumgebung spielt bei Halbleitern eine größere Rolle. Unter Berücksichtigung von Dipoltermen in einem elektrostatischen Modell können mittels  $\Delta\alpha$  Aussagen zur lokalen atomaren Struktur in Isolatoren gemacht werden [Fil 98]. Zudem ist obige Annahme  $\Delta E_B(i) = \Delta E_B(j)$  für Silizium nach [Fil 98] gerechtfertigt. Aus Analysen von 19 Siliziumverbindungen wurde eine konstante Energiedifferenz zwischen Si1s- und Si2p-Niveaus bestimmt:  $E_B(1s) - E_B(2p) = (1740.2 \pm 0.1) \text{ eV}$ . Nach (S19) gibt es demnach zu  $\Delta\alpha_{Si}$  in erster Näherung keine Grundzustandsbeiträge. Dieser Einfluß wird zusätzlich minimiert, wenn  $i = k$  oder  $l$  ist [Tho 80], d. h. Si2p und Si KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> gemessen werden.

Damit ist der in Abb. 3-1 dargestellte Zusammenhang in einfacher Weise auf Rumpfniveaushiftungen übertragbar. Mit Messungen von  $\Delta E_K$  für Si KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> sollten sich *chemical shifts* (S17) der Photoelektronenlinie Si2p auf Grundzustandsänderungen zurückführen lassen. Andererseits nehmen Halbleiter eine Zwischenstellung zwischen metallischen Leitern und Isolatoren ein. Aufgrund der unterschiedlichen Polarisierbarkeit des Mediums können mittels  $\Delta\alpha_{Si}$  halbleitende Zustände von metallischen oder isolierenden unterschieden werden. Bei letzteren treten Aufladungen auf, wofür  $\Delta\alpha_{Si}$  im Vergleich mit einem nicht-referierten  $\Delta E_B(\text{Si2p})$  einen Anhaltspunkt bieten sollte.

### 3.3. Peakform- und Faktoranalyse

In vielen Fällen bestehen die XPS-Spektren aus sich überlappenden Peaks mit oft unterschiedlicher Peakform und Intensität. Dann repräsentiert die Peaklage des experimentellen Spektrums nur noch indirekt den Probenzustand. Zur Bestimmung von Anzahl und Peaklage der Einzelpeaks gibt es verschiedene Methoden [She 90]. Nachfolgend werden vergleichend das Peakfitten und die Faktoranalyse zur Auswertung von Rumpfniveauspektren dargestellt.

Traditionell werden nach einem geeigneten Untergrundabzug Fits mit zusammengesetzten Gauß-Lorentz-Peaks ausgeführt [Pro 84]. Dabei beschreibt der Lorentzanteil die natürliche Linienbreite der Rumpfniveaulinie, während in den Gaußanteil die anregungs- und analyse-bedingte Energieauflösung, aber auch strukturelle und temperaturabhängige Einflüsse eingehen. Für Metalle wird die Peakform zudem noch von Wechselwirkungseffekten des auslaufenden Photoelektrons mit dem Leitungsband beeinflusst. Dabei werden Elektron-Loch-Paare nahe  $E_F$  erzeugt. Infolge des damit verbundenen Energieverlusts ist die grundlegende Peakform für metallische Proben asymmetrisch [Don 70]. Wegen der Vielzahl der zur Peakformbeschreibung benötigten Parameter ist eine Peakfitanalyse sehr willkürlich. Zusätzliche spektrale Informationen über die Proben, durch die Messung von Standards oder aus theoretischen Modellen zur Elektronenstruktur, sowie zur Energieauflösung des Spektrometers sind unbedingt erforderlich.

Demgegenüber ist es mit der Faktoranalyse (FA) [Mal 80] möglich, spektrale Charakteristika ohne a-priori-Annahmen zur Peakanzahl und zur Peakform zu identifizieren [Koe 86, Sol 87]. Wegen der komplexeren Form der Elektronenpeaks von Auger-Übergängen gegenüber den analytisch beschreibbaren Photoelektronenpeaks [Don 70] ist die FA besonders nützlich zur Interpretation von AES-Spektren. Die erste veröffentlichte FA-Anwendung in der Oberflächenspektroskopie ist auch eine Auswertung von Auger-Peaks [Gaa 79]. Die FA hat sich inzwischen in der AES etabliert, u.a. [Sol 87, Bau 96]. Zur Bewertung von XPS-Spektren wurde die FA erstmals in [Koe 86] dargestellt und als vergleichbar zum Peakfitten befunden. Dennoch wird auch gegenwärtig hauptsächlich das Peakfitten zur XPS-Datenanalyse benutzt. Ebenso wie



beim Peakfitten werden Peakverschiebungen, Peakformen und Intensitäten mit der FA ausgewertet. Die FA ist eine multivariate statistische Methode. Die Mathematik für die Methode ist in [Mal 80] sowie im Anhang 7.2. beschrieben und wurde in ein Computer-programm implementiert [PCA 96], das in dieser Arbeit zur Spektrenauswertung benutzt wird. An dieser Stelle sollen nur die Vorgehensweise und die Besonderheiten der FA angegeben werden.

Es wird davon ausgegangen, daß jedes Spektrum aus einer Linearkombination von unbekannten Basisspektren  $[R]$  mit den Anteilen  $[C]$  besteht. Nach Zusammenstellung der Spektren in einer Datenmatrix  $[D]$  wird die FA in zwei Schritten durchgeführt:

- (1) Hauptkomponentenanalyse (PCA)
- (2) Transformation der Hauptkomponenten.

Im Schritt (1) wird unter der Annahme  $[D]=[R]\cdot[C]$  das Eigenwertproblem für die Kovarianzmatrix  $[D]^T\cdot[D]$  mit orthonormalen Eigenvektoren  $[Q]$  gelöst. Die sich daraus ergebenden Basisvektoren  $[R]$  sind mathematisch abstrakt, d. h. ihre Form entspricht i. allg. nicht den experimentell zu erwartenden Basisspektren. Die Linearkombination der  $[R]$  mit Anteilen  $[C]$  reproduziert jedoch die Meßergebnisse. Nicht alle Eigenvektoren  $[Q]$  sind für die Datenreproduktion erforderlich. Die Entscheidung über die Signifikanz eines Eigenvektors wird anhand verschiedener Kriterien (siehe Anhang 7.2.) vorgenommen. Eigenvektoren mit kleinen Eigenwerten tragen wenig spektrale Information und beschreiben Meßunsicherheiten sowie Rauschen. Diese werden daher im Schritt (2) nicht mehr betrachtet.

Die übrigbleibenden Basisvektoren, die sogenannten Hauptkomponenten (PCs), spannen ein orthogonales Koordinatensystem im Lösungsraum auf. Durch Transformationen mit Drehmatrizen wird im Schritt (2) den PCs eine spektrometrisch sinnvolle Form gegeben. Hierzu werden die PCs unter bestimmten Modellannahmen zum betrachteten System, hinsichtlich möglicher Einflußkomponenten und deren Anteile am Spektrum, mit gemessenen Standardspektren oder mit theoretisch zu erwartenden Peakformen, z. B. [Don 70], verglichen. Folglich erfordert Schritt (2) ergänzende Untersuchungen und spektroskopische Erfahrungen von Seiten des Nutzers der FA. Schritt (1) erfordert diese Kenntnisse jedoch nicht, dies macht die FA zu einer objektiveren Datenanalysemethode als das Peakfitten. Andererseits ist es vorstellbar, daß die PCs bei unzureichender Varianz der Datenmatrix  $[D]$  noch zusammengesetzte Spektren sein können. In diesem Fall ist die Datenmatrix zu erweitern (s. Kap. 5.1.) oder das Peakfitten einzusetzen.

Im Ergebnis der FA werden die spektralen Grundzüge der Datenmatrix  $[D]$  durch bestimmte PCs erfaßt, und ihre Linearkombination ergibt die Ausgangsspektren abzüglich dem den Messungen innewohnenden Rauschen.

Die vorteilhaften Eigenschaften der FA sind nach [Mal 80] wie folgt zusammenzufassen:

- (i) verschiedenste Daten hoher Komplexität analysierbar
- (ii) große Datenmengen zusammen auswertbar
- (iii) Datenvereinfachung
- (iv) PCs nützlich zur Modellentwicklung.

Vorteil (i) beruht auf der Peakformunabhängigkeit der FA, Eigenschaft (iii) entspricht der Trennung der Peakcharakteristik vom Rauschen, und Eigenschaft (iv) ist im wesentlichen Schritt (2) der FA. Aufgrund der Eigenschaft (ii) wird weniger Zeit zur Spektrenanalyse benötigt als beim Peakfitten, und es wird eine globale Lösung in (iv) erzeugt. Ist eine PC bekannt, so werden die restlichen PCs in ihrer möglichen Form und in ihren Anteilen an der Datenmatrix eingeschränkt. Wegen (ii) hat die FA auch ein großes Potential zur Auswertung von Tiefenprofilen. Von Koenig *et al.* [Koe 86] wird angenommen, daß für die FA von XPS-

Tiefenprofilen Untergrundabzug und/oder Normalisieren der Spektren nicht erforderlich sind, da alle Daten von einer Probe unter festen experimentellen Bedingungen gemessen werden. Dies ist wichtig, denn die Datenvorbehandlung kann das FA-Ergebnis beeinflussen, beispielsweise erhöhen Glättung und Differentiation von AES-Spektren die per statistischer Kriterien gefundene Hauptkomponentenanzahl [Bau 96]. Die FA ohne vorherige Untergrundkorrektur wurde beispielsweise von *Bubert et al.* [Bub 94] erfolgreich zur Bewertung von XPS-Tiefenprofilspektren eingesetzt. Zur FA von Tiefenprofilen ist nichtsdestotrotz zu bemerken, daß sich die Probeneigenschaften mit der Sputtertiefe ändern und wiederum eine Datenvorbehandlung erfordern können. Daher ist neben der Anwendung der FA zur spektroskopischen Untersuchung spezieller Materialsysteme auch die Vorbehandlung von XPS- und AES-Daten Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Eine besondere Datenvorbehandlung für die FA ist die Kombination unterschiedlicher spektraler Regionen, die wiederum aufgrund der Energieskala der Elektronenemission von unterschiedlichen Elementen zugeordnet werden können. Infolge dieser sogenannten Spektrenverkettung kann die FA Beziehungen zwischen den Elementen verdeutlichen. Dies wurde bereits auf XPS- [Bub 94] und AES-Tiefenprofile [Bub 89] angewendet und wird in dieser Arbeit zur Extraktion verborgener Peaks ausgebaut (Kap. 5.1., Anhang 7.3.).

### 3.4. XPS-Valenzbandcharakteristik

In Ergänzung zu den Rumpfniveaueaks kann die Valenzbandregion mit XPS gemessen werden. Bei niedrigen Bindungsenergien, etwa 0-20 eV, besetzen die Valenzelektronen nicht-lokalisierte oder Bindungsorbitale. Die vielen eng benachbarten Niveaus erscheinen als spektrale Bandstruktur. Letztere hängt von Eigenschaften der anregenden Strahlung sowie der besetzten Grund- und unbesetzten Endzustände ab. Die Valenzelektronen werden nach ihrem Übergang in quasifreie Zustände höherer Energie gemessen. Bei den hohen kinetischen Energien der röntgenausgelösten Photoelektronen ist die energetische Verteilung der unbesetzten Zustände strukturlos [Bri 90, Hüf 95]. Im wesentlichen gibt daher das XPS-Valenzbandspektrum Eigenschaften der Grundzustandsdichte (DOS) des Valenzbands wieder. Für die optischen Übergänge sind Ausgangszustände unterschiedlicher Drehsymmetrie hinsichtlich ihrer Wechselwirkungsquerschnitte für die Photoionisation [Yeh 85] zu unterscheiden. Diese Drehimpulsabhängigkeit führt dazu, daß eine gewichtete Summe von partiellen Grundzustandsdichten die XPS-Valenzbandform bestimmt. Durch Variation der Photonenenergie am Synchrotron läßt sich diese Abhängigkeit experimentell ausnutzen, um Elektronenzustände unterschiedlicher Drehimpulse gezielt anzuregen. Dieser Weg wurde in dieser Arbeit nicht beschritten. Stattdessen wurden zusätzlich zu den mit den Labor-Röntgenquellen angeregten Valenzbändern Auger-Übergänge gemessen, an denen Valenzzustände beteiligt sind. Für Metall-Silizium-Proben kann diese Kombination alle wesentlichen Informationen zur Bandstruktur des Grundzustandes und zur Bindungsspezifität liefern [Cal 85].

XPS-Valenzbandmessungen sind überdies zur Diskussion der Rumpfniveaueanalysen wichtig. Zum einen kann zwischen metallisch-leitfähigen und isolierenden Proben unterschieden werden anhand der Elektronendichte nahe  $E_F$  [Bri 90]. Für einen Isolator ist das besetzte Valenzband durch eine Bandlücke getrennt vom unbesetzten Leitungsband, während für ein Metall diese Bänder überlappen und das energetisch oberste besetzte Niveau als Fermi-niveau  $E_F$  bezeichnet wird ( $E_B^F = 0$  eV). Für Halbleiter ist  $E_B^F = 0$  eV nur indirekt beobachtbar bei elektrischem Kontakt der Probe mit einem Spektrometer (Abb. 3-2). Anhand der energetischen Lage der Valenzbandkante ist zu prüfen, ob Aufladungen bei der Röntgenanregung auftreten, denn diese bewirken eine Verschiebung der Rumpfniveaueaklagen. Bei Anwendung der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion auf einen undotierten Halbleiter ist  $E_F$  etwa in der Mitte der Bandlücke

lokalisiert [Cox 87], so daß die Lage der Valenzbandkante zu  $E_B^F = 0$  eV etwa der halben Bandlücke entspricht.

Zum anderen ist die Verteilung von Valenzladungen wesentlich für die Rumpfniveaushiftungen, wie bereits im Kapitel 3.2. dargelegt wurde. Ein wichtiger Fakt der XPS-Untersuchungen ist, daß Oberflächen bzw. oberflächennahe Bereiche untersucht werden (s. Kap. 3.1.). Die Folge ist, daß Oberflächenzustände Einfluß auf die Valenzladungsverteilungen haben. Für Metalle wirkt sich die Anzahl nächster Nachbarn aus, ein Koordinationseffekt, der auf die erste Atomlage beschränkt ist [Cit 83, Ege 87]. Für dotierte Halbleiter besteht bei Besetzung vorhandener Oberflächenzustände ein Potentialunterschied zwischen der Oberfläche und dem Halbleitervolumen, die sogenannte Bandverbiegung [Ege 87]. Diese Oberflächen-effekte sind bei der Interpretation von Rumpfniveaushiftungen zu berücksichtigen. Wichtigstes Hilfsmittel in den vergleichenden Betrachtungen ist die XPS-Valenzbandform, sie wird als charakteristisch für unterschiedliche chemische Zustände und/oder strukturelle Ordnungen angesehen, u. a. [Cal 85, Wat 94].

Im Kontext der Betrachtungen zur Auger-Parameter-Relation (Kapitel 3.2.) ist vorauszu-setzen, daß Abschirmungseffekte bzw. die Relaxation des atomaren Systems im ionisierten Zustand für die Valenzniveaus nicht allzu wichtig sind [Cal 85, Yeh 85]. Die gute Übereinstimmung von Valenzbandspektren mit Bandstrukturechnungen [Hüf 95] und die Auswertbarkeit von SiLVV-Spektren als DOS-Selbstfaltung scheint dies zu bestätigen [Cal 85, Ho 80]. Für detailliertere Analysen der Augerspektren, insbesondere für Auger-Prozesse an denen Leitungselektronen von Metallen beteiligt sind, sind Modelle des angeregten, ionisierten Atoms mit entsprechenden Zustandsdichten zu verwenden [Wei 95].

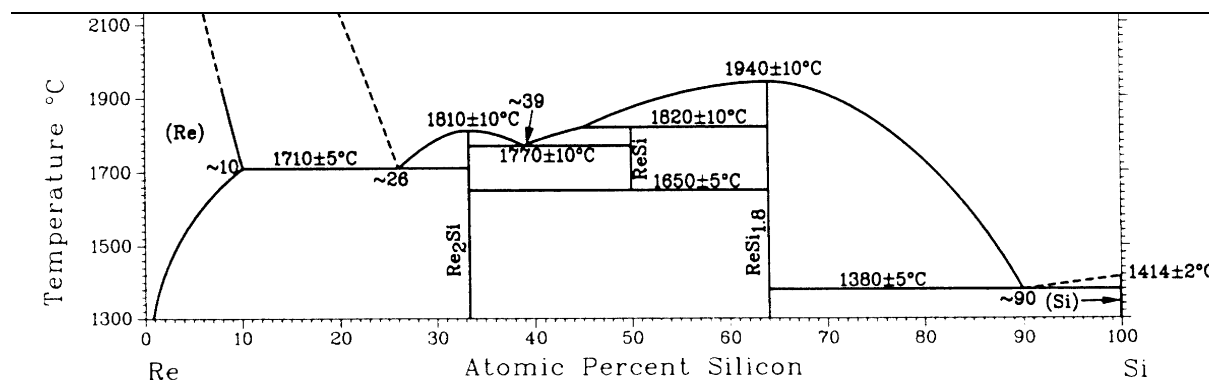
## 4. Metall-Silizium-Systeme und experimentelle Methodik

### 4.1. Silizide und Grenzflächen der zu untersuchenden Metall-Silizium-Systeme

Übergangsmetallsilizide mit metallischer Leitfähigkeit sind interessant für die Silizium-Mikroelektronik, wo sie als Kontakt- und Leitbahnschichten sowie als Schottkydioden eingesetzt werden können. Dank der attraktiven elektrischen Eigenschaften zusammen mit der hohen thermischen und chemischen Stabilität, insbesondere der guten Oxidationsbeständigkeit, konnten einige dieser Silizide bereits zur Anwendungsreife geführt werden [Lan 97]. Halbleitende Übergangsmetallsilizide sind dagegen vielversprechend für thermoelektrische und optoelektronische Anwendungen und zeigen als epitaktische Schichten eine sehr gute kristallographische Ausrichtung mit unterschiedlich orientierten Si-Substraten [Der 92]. Neben der Vielzahl metallischer Silizide sind gegenwärtig neun halbleitende Silizide bekannt (siehe Einleitung). Die vier in dieser Arbeit untersuchten Metall-Silizium-Systeme enthalten jeweils ein halbleitendes Silizid.

Das Rheniumdisilizid hat die kleinste Bandlücke (0.12 eV) der halbleitenden Silizide. Nach früheren Untersuchungen wurde das Disilizid als  $\text{ReSi}_2$  bezeichnet und sollte mit geringer Abweichung von der tetragonalen Struktur in orthorhombischer Struktur kristallisieren [Kro 88]. Inzwischen ist es allgemein anerkannt, daß die Disilizidphase bei 64 at.% Si und einem Homogenitätsbereich von weniger als 1 at.% stabil ist [Jor 82], und als  $\text{ReSi}_{1.75}$  wegen einer geringen Verzerrung des orthorhombischen Gitters in monokliner Struktur kristallisiert [Got 95, Pit 98]. Diese Verzerrung ist wesentlich für die halbleitenden Eigenschaften des Disilizids, wie Bandstrukturrechnungen gezeigt haben [Mig 98]. Im in Abb. 4-1 wiedergegebenen Phasendiagramm des Systems Re-Si [Jor 82, Mas 92] existieren neben dem bis 1940 °C stabilen  $\text{ReSi}_{1.75}$  zwei weitere Silizidverbindungen. Von besonderem Interesse ist die metallische Gleichgewichtsphase  $\text{Re}_2\text{Si}$  auf der rheniumreichen Seite des Phasendiagramms. Die Silizidphase enthält (33-34) at.% Si, aber ihre Struktur ist monoklin und sollte als  $\text{Re}_5\text{Si}_3$  zu beschreiben sein [Jor 82]. Kürzlich wurde gezeigt, daß Röntgenbeugungsdiagramme dieses Silizids auch als  $\text{Re}_2\text{Si}$  mit einer hexagonal dichtesten Packung von Re und Si beschreibbar sind [Sie 91]. Das metallische Monosilizid  $\text{ReSi}$  ist eine Hochtemperaturphase mit kubischer  $\text{FeSi}$ -Struktur [Jor 82]. Desweiteren existiert entsprechend Abb. 4-1 ein Mischkristall mit maximal 10 at.% Si, aber nur geringfügiger Abweichung im Parameter c von der hexagonalen Struktur des reinen Re [Jor 82].

**Abb. 4-1.** Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des binären Systems Re-Si nach [Mas 92]:



Aus der Literatur ist für auf Si(111) aufgedampfte Metallfilme bekannt, daß Re/Si(111)- [Sio 96] ebenso wie W/Si(111)-Grenzflächen [Azi 86] bei Raumtemperatur glatt bzw. die Schichtübergänge scharf sind im Gegensatz zu reaktiven Grenzflächen wie Ta/Si(111) [Azi 90], die eine

Me-Si-Interdiffusion aufweisen und silizidähnliche Phasen bilden. Für die (drei-dimensionale) Disilizidbildung in Re/Si(111) ist eine Energiezufuhr erforderlich, die Wärmebehandlung führte bei sehr dünnen Re-Schichten ( $\sim 1$  Monolage bzw. 0.24 nm Re) zu 'ReSi<sub>2</sub>'-Inseln [Sio 96], bei dickeren ( $\sim 10$  Monolagen Re) jedoch ab etwa 700°C zu epitaktischen 'ReSi<sub>2</sub>'-Filmen ( $\geq 5$  nm) [Tan 95]. In Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) wurde anhand der energetischen Lage der Valenzbandkante der halbleitende Charakter und n-leitendes Verhalten der Disilizidschichten festgestellt [Ken 93, Tan 95]. Überdies wurden der Ladungsaustausch in der Re-Si-Bindung und die Änderung der extraatomaren Relaxationsenergie im Si bei der Silizidbildung als vernachlässigbar dargestellt.

Das Ir-Si-Phasendiagramm [Mas 92, All 93] ist noch nicht vollständig aufgeklärt und deutlich komplexer als das in Abb. 4-1 für Re-Si gezeigte Phasendiagramm. Nach [All 93] sind die im siliziumreichen Bereich des Phasendiagramms nachgewiesenen Phasen Ir<sub>4</sub>Si<sub>5</sub> und Ir<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> metallisch, IrSi und IrSi<sub>≈3</sub> sind zumindest halbmisch, wohingegen das für thermoelektrische Anwendungen interessante monokline Ir<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> einen deutlich höheren elektrischen Widerstand aufweist und mit einer relativ großen Bandlücke (1.57 eV) [Sch 94, Lan 97] halbleitend ist. Die Ir<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>-Phase enthält 62.5 at.% Si nach [All 93] und ist somit stöchiometrisch, demgegenüber wurde einphasiges Ir<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> von Kurt [Kur 99] für (64-66) at.% Si festgestellt. Für weitere Details sei an dieser Stelle auf [Kur 99] verwiesen.

Zur Wärmebehandlung einer Ir/Si(111)-Grenzfläche bei Temperaturen von (575-675)°C wird in [Rod 96] berichtet: es bildet sich zuerst IrSi und anschließend aus Si und IrSi das Ir<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, der Prozeß zur Bildung von Ir<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> läuft schneller ab bei höheren Temperaturen.

Für die Systeme Cr-Si und Fe-Si wird hinsichtlich der Phasendiagramme auf [Mas 92] verwiesen. Bei 67 at.% Si existieren die halbleitenden Phasen CrSi<sub>2</sub> mit hexagonaler Struktur und einer kleinen Bandlücke (0.3 eV) sowie das  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> mit orthorhombischer Struktur und einer mittleren Bandlücke (0.87 eV) [Lan 97]. Das  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ist thermodynamisch bis 967 °C stabil, wandelt sich für höhere Temperaturen jedoch in die metallischen Silizide  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> und FeSi um [Der 92, Mas 92]. Das Disilizid  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> ist unterstöchiometrisch, es weist Fe-Fehlstellen auf (69-73 at.% Si). Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, wie sie bei der Hochenergie-Ionenimplantation auftreten [Man 92], wird das  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> auch unterhalb der Übergangstemperatur gebildet. Dies wird begünstigt durch die einfache Gitterstruktur des tetragonalen  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> mit nur drei Atomen in der Elementarzelle, außerdem bei der Fe-Implantation in Si durch eine kleinere Fehlanpassung (Misfit) zum Gitter der Si-Matrix [Dob 98].

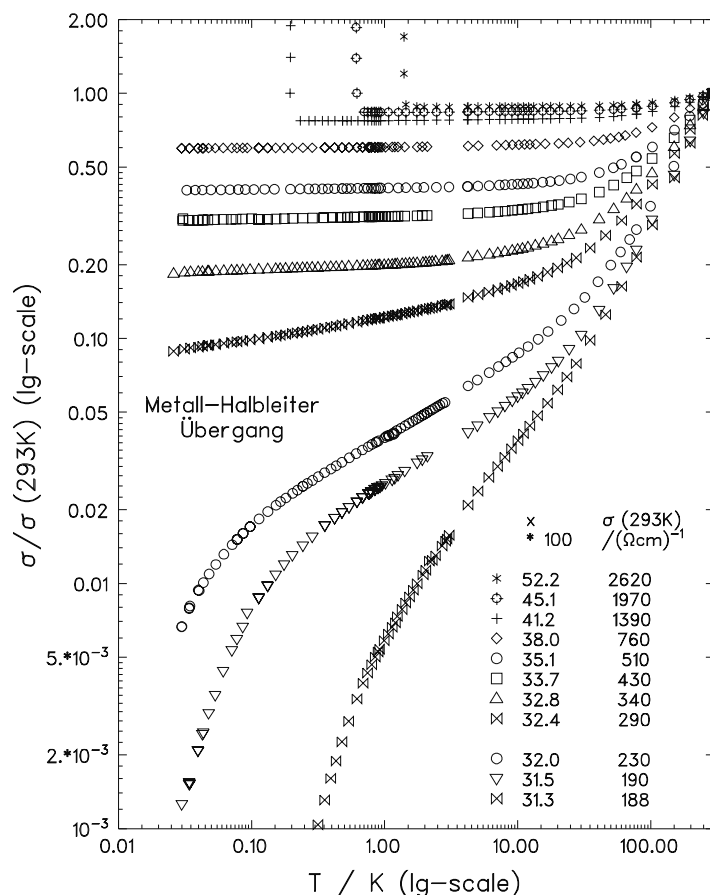
#### 4.2. Metall-Silizium-Schichten für die elektronenspektroskopischen Untersuchungen

Die Me<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Schichten für die elektronenspektroskopischen Untersuchungen wurden durch Sputtern mit Magnetronquellen im Einzeltargetbetrieb (FeSi<sub>2+δ</sub>, Cr<sub>y</sub>Si<sub>1-y</sub>, IrSi<sub>1.75</sub>) sowie im Kosputterbetrieb (Si- und Re-, Si- und IrSi<sub>1.75</sub>-Targets) in einem mit einer Kryopumpe evakuierten Vakuumsystem (Basisdruck  $< 10^{-4}$  Pa) bei Arbeitsdrücken von  $10^{-1}$  Pa hergestellt. Die Schichtabscheidung erfolgte bei Raumtemperatur auf thermisch oxidierte Si-Substrate. Die Ir<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Schichten wurden teilweise auch durch Elektronenstrahlverdampfen unter UHV-Bedingungen hergestellt, wobei Substrattemperaturen von maximal 100°C auftraten [Kur 98]. Während der Sputterabscheidung wurde die Probenrotation genutzt, um homogen zusammengesetzte Schichten zu erreichen. Für das gleiche Ziel wurden beim Elektronenstrahlverdampfen eine optimierte Geometrie zwischen Ir- und Si-Quellen sowie dem Si-Substrat gewählt und anschließend Abschnitte gleicher Abscheidebedingungen herausgetrennt [Kur 98].

Die Re<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>- und Ir<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Schichten standen als ganzflächig beschichtete Probenstücke mit  $\geq 5 \times 5$  mm<sup>2</sup> untersuchbarer Fläche zur Verfügung. Dagegen waren Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>- und Cr<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Schichten nur als Leiterbahnstrukturen von 1 mm Breite verfügbar. Die Schichtdicken betrugen (100-200) nm laut mechanischen Tastschnittmessungen mit einem Profilometer.

Die  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichtzusammensetzung wurde mittels Rutherford-Rückstreuung (RBS) und/oder wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) bestimmt. Die siliziumreichen Schichten ( $x < 0.5$ ) waren laut Röntgenbeugungs- (XRD) und Elektronenbeugungsuntersuchungen (TEM) amorph, siehe z. B. [Tho 97] für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ - und [Kur 98] für elektronenstrahlgedampfte  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten.

Als Beispiel für die elektrischen Messungen an den binären Mischschichten zeigt die Abb. 4-2 das Temperaturverhalten der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten.



**Abb. 4-2.** Reduzierte elektrische Leitfähigkeit  $\sigma/\sigma(293\text{K})$  im Temperaturbereich 30 mK bis 300 K für das System  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  nach [Vin 95]. Die Bezugswerte bzw. Leitfähigkeiten  $\sigma(293\text{K})$  der  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten bei Raumtemperatur, sind in die Grafik eingefügt. Der Übergang vom isolierenden zum metallischen Verhalten für  $T \rightarrow 0$  ereignet sich bei  $x_c \approx 0.32$  und wird entsprechend der Beteiligung von halbleitendem Si und metallischem Re als Halbleiter-Metall-Übergang bezeichnet.

Die siliziumreichsten Schichten sind isolierend bei den tiefen Temperaturen. Für Rheniumkonzentrationen von  $x > 0.32$  knicken die Kurven in Abb. 4-2 nicht mehr ab,

und es ist für  $T \rightarrow 0$  ein endlicher Restwiderstand, d. h. metallische Leitfähigkeit, zu verzeichnen. Für  $x > 0.41$  werden die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten sogar supraleitend. Die kritische Metall-Konzentration für den Übergang vom isolierenden zum metallischen Verhalten ist mit  $x_c \approx 0.32$  für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  der höchste für amorphe  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten bekannte Wert [Vin 95]. Vergleichswerte für  $x_c$  sind in Tab. 4-1 für die anderen drei Me-Si-Systeme angegeben.

Der Halbleiter-Metall-Übergang ist auch bei Raumtemperatur zu erkennen. Wie die in Abb. 4-2 eingefügten Werte für  $\sigma(293\text{K})$  zeigen, steigt die Raumtemperaturleitfähigkeit der  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten für  $x > x_c$  nahezu linear mit  $x$  an, dagegen streben die Leitfähigkeitswerte  $\sigma(293\text{K})$  für  $x < x_c$  asymptotisch mit abnehmendem  $x$  über  $\sigma(x = 0.32) = 230 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ,  $\sigma(x = 0.25) = 103 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ,  $\sigma(x = 0.15) = 12 (\Omega\text{cm})^{-1}$  gegen den Wert einer Si-Schicht,  $\sigma(x = 0) < 0.1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

Ziel der elektronenspektroskopischen Untersuchungen ist die Aufklärung der elektronischen Struktur der Schichten zur Erklärung der elektrischen Transporteigenschaften. Dabei sind Zusammenhänge zwischen dem Leitungsverhalten, der elektronischen und der atomaren Struktur der Schichten zu erwarten. Für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  könnte wegen des hohen Re-Gehalts bei  $x_c$  der Übergang von einer angeregten Leitfähigkeit (Energiezufuhr zur Überwindung der Bandlücke erforderlich) zur metallischen Leitfähigkeit nicht nur durch die Delokalisierung der Zustände

(Re-Dotierung), sondern auch durch die Ausbildung von metallischen Strompfaden infolge des Erreichens der Perkolationsschwelle für die Re-Atome verursacht werden [Vin 96].

$x$ aus $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$	$\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$	$\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$	$\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$	$\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$
$x_c$ (HL→Metall)	0.32	0.12	$(\geq 0.2)^*$	0.22
$x_{HL}$ (halbleit. Bandlücke /eV)	0.36 0.12	0.33 (CrSi <sub>2</sub> ) 0.3	0.33 ( $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> ) 0.87	0.37 (Ir <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> ) 1.57
$x_{Me}$ (metall.)	0.67 (Re <sub>2</sub> Si)		0.3 ( $\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> )	

**Tab. 4-1.** Zusammenstellung von Eigenschaften der untersuchten  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Systeme: Atomanteile für den Halbleiter-Metall-Übergang  $x_c$ , für die Zusammensetzungen des halbleitenden Silizids  $x_{HL}$  sowie von laut Kap. 4.1. interessanten metallischen Siliziden  $x_{Me}$  [Mas 92]. Die Spalten sind mit von links nach rechts zunehmender Bandlücke des halbleitenden Silizids [Lan 97] geordnet.

Hinsichtlich Abweichungen von der regellosen atomaren Struktur ist auch die Modifizierung durch den zur Oberflächenreinigung einzusetzenden Ionenbeschuß zu berücksichtigen. Insbesondere würden Kristallisationsprozesse das Leitungsverhalten der Schichten beeinflussen, wie nach Wärmebehandlung für  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  [Gla 94], für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  [Bur 96] und für  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$  (Me = Re, Ir, Fe) [Hei 95] gezeigt wurde. Für das System  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  stimmen  $x_c$  und die Rheniumkonzentration  $x_{HL}$  des Disilizids  $\text{ReSi}_{1.75}$  nahezu überein (s. Tab. 4-1). Demgegenüber besteht für  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  eine deutliche Trennung des Halbleiter-Metall-Übergangs bei  $x_c \approx 0.12$  von der Disilizidzusammensetzung bei  $x_{HL} \approx 0.33$ . Die elektronischen Eigenschaften von Re und Cr sowie ihrer Disilizide sind wiederum sehr ähnlich, u. a. jeweils fünf d-Elektronen im Valenzband und vergleichbare indirekte Bandlücken in den Disiliziden, so daß XPS-Messungen an  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  für Hinweise zur Interpretation der elektronischen  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Zustände sinnvoll erscheinen. Das elektronenspektroskopisch neue System  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$  (keine Literaturangaben zu XPS-Untersuchungen bekannt) weist ein  $x_c$  zwischen denen von  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  und  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  sowie eine deutlich größere Bandlücke des halbleitenden Silizids  $\text{Ir}_3\text{Si}_5$  auf.

Zur Untersuchung der Auswirkungen des für die Oberflächenpräparation benötigten Ionenbeschusses wurden Modellproben bestehend aus Re/Si/Re-Dreilagenschichtungen auf einem Si-Substrat mit (111)-Oberflächenorientierung hergestellt. Die Schichten wurden mittels Magnetronspütern von Rhenium bzw. Silizium bei Raumtemperatur abgeschieden. Die Dicke der Schichtstapel (Tab. 4-2) wurde mittels mechanischem Tastschnittverfahren gemessen, während die Dicken der Einzelschichten (Tab. 4-2) auf der Grundlage von Beschichtungsparametern abgeschätzt wurden.

Schichtstapel	Dicke /nm	abgeschätzte Einzelschichtdicken
Sw1	$70 \pm 3$	24 nm Re / 24 nm Si / 24 nm Re
Sw2	$85 \pm 3$	20 nm Re / 48 nm Si / 20 nm Re

**Tab. 4-2.** Parameter der Re/Si/Re-Dreilagenschichtungen.

\* Der Halbleiter-Metall-Übergang wurde für  $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$  noch nicht näher untersucht, Einzelmessungen weisen auf ein  $x_c \geq 0.2$  hin [Vin 96, Fer 95].

Überdies sind die Modellproben günstig, um Elektronenspektroskopie und Faktoranalyse für die Untersuchungen in dieser Arbeit einzuführen sowie hinsichtlich möglicher Aussagen zur Elektronenstruktur des Systems  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  zu testen.

Des weiteren werden in dieser Arbeit eisenimplantierte Silizidproben untersucht. Die Implantationsproben wurden mit einer Hochstrom-Implantationsapparatur (DANFYSIK) bei  $\text{Fe}^+$ -Projektilenergien von 200 keV, für eine Probe bei 195 keV (siehe unten), und geheiztem Substrat hergestellt. Die n-leitenden Si(111)-Wafer wurden auf 350°C gehalten zum Ausheilen beschußinduzierter Si-Defekte und zur Unterstützung der Fe-Si-Phasenbildung. Für die Fe-Si-Phasenanalyse wurden jeweils  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  des für die Konversionselektronen-Mößbauer-spektroskopie (CEMS, s. Kap. 4.3.) notwendigen Mößbauerisotops  $^{57}\text{Fe}$  implantiert. Zum Erreichen der Gesamtdosen wurden entsprechend  $^{56}\text{Fe}$ -Atome nachimplantiert. Die mit 200keV- $\text{Fe}^+$ -Ionen implantierten Proben wurden in [Dob 98] u. a. mittels Monte-Carlo-Simulationen der  $\text{Fe}^+$ -Implantation, AES-Tiefenprofilen und CEMS-Messungen charakterisiert. Einige der für die Untersuchungen in Kapitel 5.4. wesentlichen experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 4-3 zusammengefaßt.

Hintergrund der Untersuchungen sind Tests der Möglichkeiten von Elektronenspektroskopie, Tiefenprofil- und Faktoranalyse für die Charakterisierung von Fe-Si-Proben bekannter Phasenzusammensetzung.

Probe	Implantation $\text{Fe}^+ \rightarrow \text{Si}$ Fluenz	AES		CEMS Anteile der Silizidphasen neben $\beta\text{-FeSi}_2$
		Fe-Konzentrations-Tiefenprofil max. Fe-Konz.	in Sputtertiefe	
Si(Fe)1	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	12 at. %	170 nm	63 % $\alpha\text{-FeSi}_2$
Si(Fe)2	$7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	41 at. %	70 nm	53 % $\epsilon\text{-FeSi}$

**Tab. 4-3.** Experimentelle Daten für die mit 200 keV  $\text{Fe}^+$  in Si(111) bei 350°C hergestellten Implantationsproben nach [Dob 98].

Vermittels tiefenaufgelöster CEMS-Untersuchungen ist es inzwischen möglich, Aussagen zur Phasenzusammensetzung bis zu den obersten 5 nm von Fe-Si-Proben zu erhalten [Kru 97], d.h. der mittels XPS nach niederenergetischem Ionenbeschuß untersuchte Bereich könnte analysiert und hinsichtlich des Ausmaßes der Modifizierung charakterisiert werden. Die einfachste Ausgangssituation für eine solche Untersuchung wäre eine bzgl. Fe einphasige Probe. Hierfür wurde eine Si-Probe mit 195keV- $\text{Fe}^+$ -Ionen bis zu einer Gesamtfluenz von  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  implantiert und anschließend bei 900°C für eine Stunde in einem Ofen unter Ar-Atmosphäre getempert. Diese Probe wurde im Zuge der nachfolgenden Untersuchungen gezielt mittels  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß behandelt.

Ziel der Untersuchungen mit XPS, AES und CEMS an dieser Fe-Si-Probe ist die Charakterisierung ionenbeschußinduzierter Phänomene unter Sputterabtragbedingungen.



### 4.3. Parameter der experimentellen Untersuchungen

Im folgenden werden die Parameter der elektronenspektroskopischen Untersuchungen sowie der ergänzenden experimentellen Methoden zusammengestellt. Letztere wurden gezielt zur Interpretation der elektronenspektroskopischen Ergebnisse eingesetzt.

#### 4.3.1. Elektronenspektroskopische Untersuchungen mit *in situ*-Präparation

Für die XPS- und die AES-Untersuchungen sowie den *in situ*-Ionenbeschuß wurden typischerweise die nachfolgend angegebenen Parameter verwendet. Abweichungen davon werden an entsprechender Stelle in dieser Arbeit angegeben.

Die XPS-Messungen wurden mit einem Spektrometer vom Typ PHI 5600 CI (Physical Electronics) durchgeführt. Für die Röntgenanregung wurde  $MgK\alpha$ - ( $E = 1253.6$  eV) und monochromatische  $AlK\alpha$ -Strahlung ( $E = 1486.6$  eV) verwendet. Des weiteren wurde beim Einsatz der Röntgenröhre ohne Monochromator die von den mit 15 kV beschleunigten Elektronen ausgesendete Bremsstrahlung genutzt zur Ionisierung des Si1s-Niveaus ( $E_B = 1839.5$  eV) und damit zur Anregung des SiKLL-Augerübergangs bei 1616 eV. Der Durchmesser des Analysegebietes betrug ca. 800  $\mu m$  bzw. für die 1mm breiten Leiterbahnen ca. 400  $\mu m$ . Die ausgelösten Elektronen wurden mit einem hemisphärischen Ablenkanalysator unter einem Abnahmewinkel  $\Theta = 45^\circ$  gemessen. Der Analysator wurde mit konstanter Energieauflösung (FAT-Modus) bei einer Paßenergie von 12 eV betrieben. Der Basisdruck der Apparatur war ca.  $3 \cdot 10^{-8}$  Pa. Zur Aufnahme von Sputter-Tiefenprofilen wurde bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa gearbeitet. Die Bindungsenergieskala wurde vor den Messungen kalibriert bzgl. der Rumpfniveauepeaklagen gesputterter Kupfer- ( $Cu2p_{3/2} = 932.7$  eV) und Goldstandards ( $Au4f_{7/2} = 84.0$  eV) mit einer Toleranz von weniger als 0.1 eV in der Energiedifferenz zwischen den beiden Peaks. Die Energieauflösung wurde bzgl. der Peakbreite (FWHM) der  $Ag3d_{5/2}$ -Rumpfniveaulinie getestet. Die Peakbreite ist eine Faltung der natürlichen Linienbreite der Rumpfniveaulinie ( $\sim 0.1$  eV für  $Ag3d$  [Bri 90]) mit der apparativen Energieauflösung, die sich aus der Energiebreite der Anregungslinie und der Spektrometerauflösung zusammensetzt. Unter den angegebenen Bedingungen ergab sich ein FWHM von 0.61 eV für die  $AlK\alpha$ -Anregung und von 0.85 eV für die  $MgK\alpha$ -Anregung. Falls nicht anders angegeben, so wurden die XPS-Ergebnisse aus Messungen mit monochromatischer  $AlK\alpha$ -Anregung gewonnen.

Für den Ionenbeschuß wurden Argon, Neon und Krypton als Arbeitsgase verwendet. Der Ionenstrahler wurde mit Beschleunigungsspannungen von 3.5 kV oder 1.0 kV bei einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  zur Probennormalen betrieben. Weitere Ionenstrahlparameter wurden so gewählt, daß 3.5keV- und 1keV-Beschuß etwa zu den gleichen Abtrag- bzw. Sputterraten führten. Bei einer Rasterung des Ionenstrahls über eine Fläche von  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup> resultierten Ionenstromdichten von 0.1  $\mu A \cdot mm^{-2}$  bei 3.5keV- gegenüber 0.2  $\mu A \cdot mm^{-2}$  bei 1keV-Beschuß. Bei den Leiterbahn-Proben wurde über  $1 \times 1$  mm<sup>2</sup> gerastert und somit die vierfache Stromdichte erzielt. So ergaben sich beispielsweise als Sputterraten für eine 124 nm dicke  $Re_{0.33}Si_{0.67}$ -Schicht unter  $Ar^+$ -Beschuß:  $(0.9 \pm 0.1)$  nm/min bei 3.5keV- und  $(1.1 \pm 0.2)$  nm/min bei 1keV-Beschuß.

Für den relativen Abtragratenvergleich der drei Edelgasarten wurde ein Sputterstandard, 100 nm  $Ta_2O_5$  auf Ta, genutzt. Für den 3.5keV- $Ar^+$ -Beschuß wurde eine Sputterrate von  $(1.1 \pm 0.1)$  nm/min ermittelt. Als Abtragratenverhältnisse der 3.5keV-Beschüsse der  $Ta_2O_5$ -Schicht ergaben sich:

$$v(Ar) : v(Ne) = 2.5 \qquad v(Kr) : v(Ar) = 1.15 \qquad (E1).$$

Die AES-Messungen wurden am Forschungszentrum Rossendorf (FZR) mit einem System MICROLAB 310F (Fisons Instruments) durchgeführt. Die Feldemissionsquelle wurde bei 10 kV Anregungsspannung betrieben mit einem Einfallswinkel der Elektronen von  $\alpha = 30^\circ$  zur

Probennormalen. Der Abnahmewinkel der von der Probe emittierten Elektronen zum hemisphärischen Ablenkanalysator betrug  $\Theta = 30^\circ$  (s. Abb. 7-1 im Anhang 7.1.). Der Analysator wurde mit konstanter relativer Energieauflösung betrieben (FRR-Modus). Für die Tiefenprofile betrug der Durchmesser des Analysegebietes (1-2)  $\mu\text{m}$ , und es floß ein Probenstrom von (10-30) nA. Für Punktmessungen waren  $\geq 30$  nm sicher auflösbar. Der Basisdruck der Apparatur war im  $10^{-8}$  Pa-Bereich.

Für den Sputterabtrag wurde ein 3keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenstrahl mit einem Einfallswinkel von  $48^\circ$  zur Probennormalen eingesetzt. Der Ionenstrahl wurde über eine Fläche mit ca. 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser bei (1-2)  $\mu\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$  Stromdichte gerastert. Zusätzlich wurde die Probenrotation zur Minimierung von Sputterrauhigkeiten eingesetzt.

Ebenso wie nach den XPS-Messungen wurden die Tiefen der Sputterkrater mit einem mechanischen Profilometer (DEKTAK) bestimmt.

#### 4.3.2. Ergänzende experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der Oberflächentopographie der Ausgangsproben und der Sputterkrater wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Die REM-Untersuchungen wurden bei einer Arbeitsspannung von 15 kV am Gerät DSM 962 (Zeiss Oberkochen) durchgeführt. Es wurden Sekundärelektronen- und Rückstreuелеktronenbilder aufgenommen.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde eingesetzt zur Charakterisierung von Morphologie und kristallographischen Phasen in unbehandelten und beschußmodifizierten Probenbereichen ausgewählter  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Me = Re, Ir) sowie des Re/Si/Re-Modellsystems. Die TEM-Untersuchungen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV an einem Philips CM20FEG, welches mit Feldemissionskatode, Raster-Einheit und energiedispersivem HPGe-Röntgendetektor ausgerüstet ist.

Die für die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung notwendige Elektronentransparenz wird bei rhenium- und iridiumreichen Schichten bei Präparatdicken von deutlich weniger als 100 nm erreicht. Je nach Fragestellung wurden sowohl Querschnitts- als auch planare Präparate hergestellt. Das Abdünnen der Proben erfolgte durch mechanisches Schleifen und Dimpeln sowie durch streifenden Ionenbeschuß, und zwar für die planaren Präparate von der Substratseite her. Ionendünnen bis zur Perforation wurde als letzter Präparationsschritt eingesetzt mit folgenden Parametern: 5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenstrahl, 2.5 mA Ionenstrom unter zunehmend streifenderem Einfall mit den Einfallswinkeln  $80^\circ$ ,  $85^\circ$ ,  $87^\circ$ , unmittelbar vor dem Durchbruch bei  $83^\circ$  mit Gegenfeld an der rotierenden Probe.

Zur Fe-Si Phasenanalyse der eisenimplantierten Proben wurde die Mößbauerspektroskopie mit Fe-K-Konversionselektronen (CEMS) eingesetzt. Die CEMS-Messungen wurden am Forschungszentrum Rossendorf (FZR) durchgeführt. Als Sondenkern diente das implantierte Isotop  $^{57}\text{Fe}$ . Das Prinzip der Mößbauerspektroskopie ist beispielsweise in [Kuz 89] beschrieben. Der  $^{57}\text{Fe}$ -Atomkern wird durch  $\gamma$ -Strahlung einer periodisch bewegten  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle angeregt und gibt beim rückstoßfreien Zurückkehren in den Grundzustand die Energie wieder als  $\gamma$ -Strahlung oder an die Elektronenhülle unter Aussendung eines Konversions-elektrons ab. Dieses Elektron ist in ca. 80 % der Kernübergänge des Mößbauerisotops  $^{57}\text{Fe}$  ein Elektron der kernnahen K-Schale und wird mit einem Gasdurchfluß-Proportionalzähler (Zählgas: 95% He, 5% Methan) registriert [Dob 98]. CEMS bietet zusätzlich zur zerstörungsfreien Messung einer integralen Phasenzusammensetzung von bis zu 300 nm dicken Fe-Si-Schichten tiefenselektive Informationen mit einer Tiefenauflösung von wenigen Nanometern nahe der Oberfläche [Dob 98, Kru 97]. Für eine spezielle Probe dieser Arbeit wurde dies mit Messungen an der Universität Duisburg realisiert (s. Kap. 5.4.).

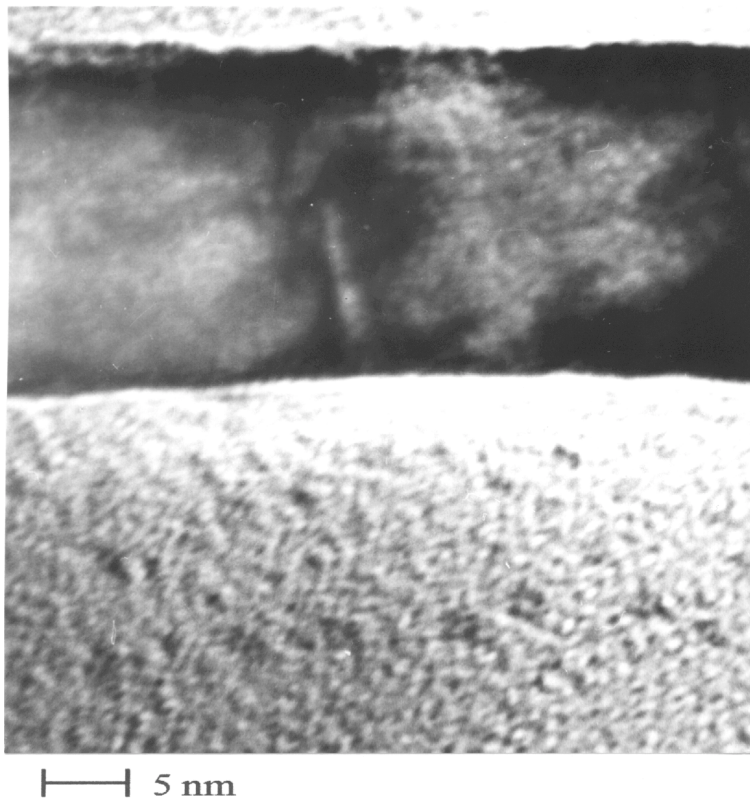
## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Modellsystem Re/Si/Re auf Siliziumsubstrat unter Standard-Ar<sup>+</sup>-Ionenbeschuß

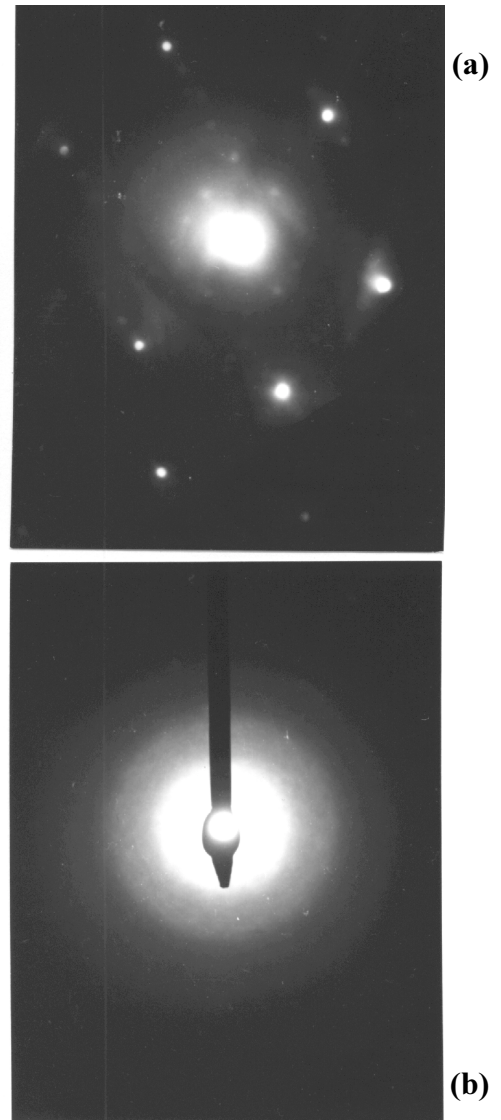
#### 5.1.1. TEM-Charakterisierung des Ausgangszustands nach Querschnittspräparation

Zur Charakterisierung des Ausgangszustands des Modellsystems wurde eine Querschnittsprobe des Re/Si/Re-Schichtstapels Sw2 (Tab. 4-2) für TEM-Untersuchungen angefertigt. Ziel der Untersuchungen waren detaillierte Informationen zur Schichtdicke, Reinheit und Struktur der Schichten sowie zur Rauheit der Schichtübergänge. Ausgehend von der Schichtstapeloberfläche werden die Einzelschichten als ReI, Si-Zwischenschicht, ReII in ihrer Reihenfolge von der Re-Deckschicht zum Substrat bezeichnet.

Re-Deckschicht ReI



Si-Zwischenschicht



**Abb. 5-1.** TEM-Querschnitt des Re/Si/Re-Schichtstapels Sw2. Das Morphologie-Bild zeigt einen Ausschnitt der polykristallinen Deckschicht ReI mit scharfem Übergang zur Si-Zwischenschicht. **(a)** Beugungsbild zu ReI, hexagonales Re, Zonenachse [1 5 7], **(b)** Beugungsbild der Si-Zwischenschicht, diffuses Ringdiagramm von kubischem Si.

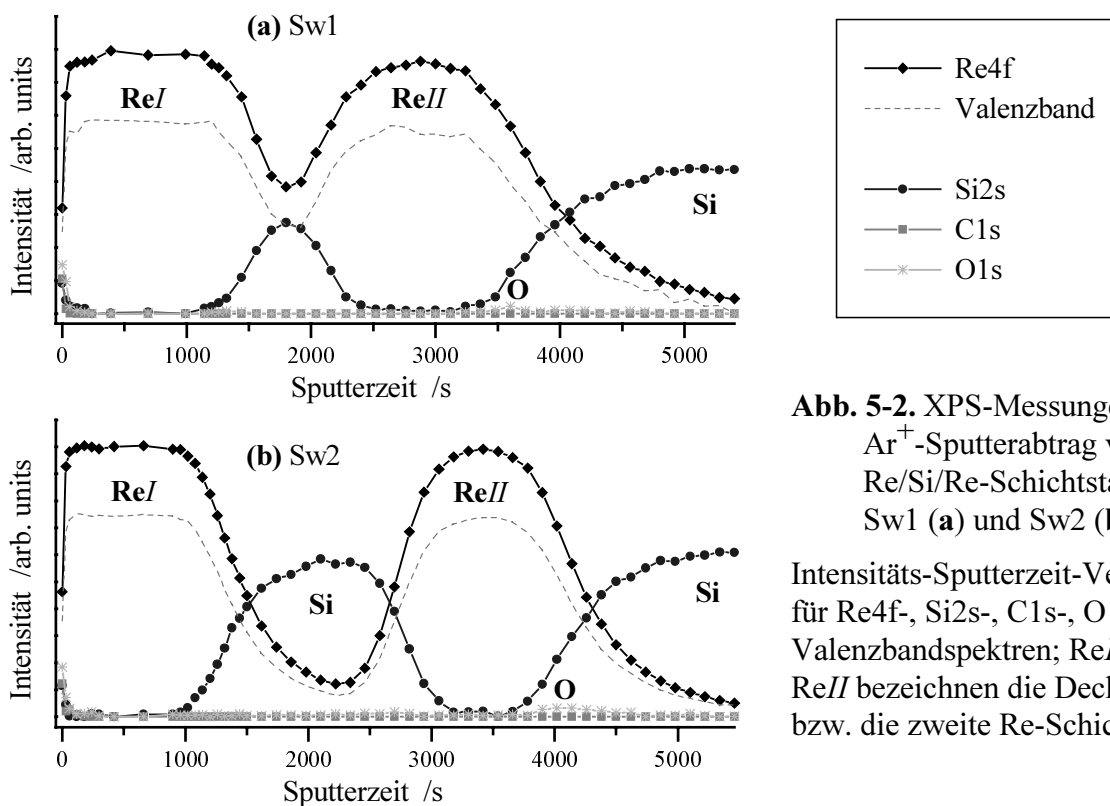
Die Querschnittsprobe weist ebene, zueinander parallele Einzelschichten mit glatten Grenzflächen im gesamten untersuchten Bereich ( $\sim 100 \mu\text{m}$  parallel zu den geschnittenen Schichten) auf (ohne Abb.). Der Schichtstapel ist  $(81 \pm 1) \text{ nm}$  dick mit Einzelschichtdicken von

21 nm Re / 39 nm Si / 21 nm Re bei einer Dickenvariation von maximal  $\pm 1$  nm. Dies stimmt gut mit den aus der Schichtabscheidung abgeschätzten Werten in Tab. 4-2 überein. Die Re-Schichten sind polykristallin mit meist kleineren Kristallitgrößen als der Schichtdicke. Abb. 5-1a zeigt eine typische Beugungsaufnahme von der Re-Deckschicht ReI, das Punktdiagramm entspricht dem Beugungsmuster von hexagonalem Re. Die Si-Zwischenschicht ist amorph, wie in Abb. 5-1b anhand des Elektronenbeugungsbildes, diffuses Ringdiagramm, zu erkennen ist. Hinsichtlich des Urzustandes der Probe ist einzuwenden, daß Silizium durch den Ionenbeschuß (Ionendünnen) amorphisiert werden kann [Nel 68]. Die erste Aussage bekräftigend, zeigten jedoch Messungen der unbeschossenen Probe mittels Röntgenbeugung bei streifendem Einfall ebenfalls keine Reflexe von kristallinem Si. Die Schichtübergänge zwischen den Einzelschichten sind scharf im Morphologie-Bild (Abb. 5-1). Der starke Streuabsorptions-contrast an der Schichtgrenze deutet auf einen stufenförmigen Konzentrationsverlauf hin. Mit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDXS) waren maximal 3 at.% Re im Bereich der Si-Zwischenschicht nachweisbar, wobei der geringe Re-Gehalt auch durch die Anregung der angrenzenden Re-Schichten verursacht sein kann (Randeffekt).

Folglich ist die (thermische) Interdiffusion zwischen den Einzelschichten sehr klein, Silizide konnten nicht nachgewiesen werden, der Ausgangszustand hat glatte Re/Si-Grenzflächen.

### 5.1.2. XPS-Tiefenprofilanalyse und T-DYN-Simulation

Zur Aufnahme von XPS-Tiefenprofilen der beiden Re/Si/Re-Schichtstapel (s. Tab. 4-2) wurde standardmäßig ein über  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup> gerasterter 3.5keV-Ar<sup>+</sup>-Feinstrahl (Strahldurchmesser < 400 µm) verwendet. Es wurden Spektren von Re4f-, Si2s-, C1s-, O1s-Rumpfniveaus sowie der Valenzbandregion gemessen. In Übersichtsmessungen an der Probenoberfläche und nach dem Tiefenprofil traten keine zusätzlichen Elemente auf.



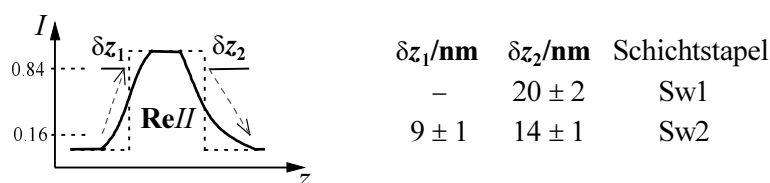
**Abb. 5-2.** XPS-Messungen nach Ar<sup>+</sup>-Sputterabtrag von den Re/Si/Re-Schichtstapeln Sw1 (a) und Sw2 (b):

Intensitäts-Sputterzeit-Verläufe für Re4f-, Si2s-, C1s-, O1s- und Valenzbandspektren; ReI und ReII bezeichnen die Deckschicht bzw. die zweite Re-Schicht.

Für die Tiefenprofilanalyse sind zunächst Peakflächenintensitäten in Abhängigkeit von der Sputterzeit zu bestimmen. Der dafür notwendige Untergrundabzug von den Spektren wird im Kapitel 5.1.4. in Zusammenhang mit der spektralen Analyse behandelt. Die Intensitäts-

Sputterzeit-Verläufe der beiden Schichtstapel sind in Abb. 5-2a, b wiedergegeben. Die zur Abb. 5-2b berechneten Konzentrations-Sputterzeit-Verläufe sind in Abb. 5-4a dargestellt. Hierzu wurden das Modell der homogenen Durchmischung und die Elementempfindlichkeits-faktoren des XPS-Systems [PHI 95, Wag 81] benutzt (Kap. 3.1., 7.1.). Die Tiefenprofilanalyse ist mit der Umrechnung der Sputterzeiten in Sputtertiefen sowie mit Aussagen zur Tiefenauflösung des XPS-Sputterprofils und deren Diskussion im Zusammenhang mit der definierten Ausgangssituation (Kap. 5.1.1.) zu vervollständigen. Darauf wird im folgenden näher eingegangen.

Ausgehend von Abb. 5-2 können folgende Aussagen getroffen werden. Nach Abtrag der Oberflächenkontamination (C, O) wird der Re/Si/Re-Stapelverlauf in den Intensitätsprofilen aufgelöst, aber das Re4f-Signal geht in den Si-Abschnitten nicht auf Null zurück. Die ursprünglich scharfen Schichtübergänge werden deutlich verbreitert gemessen. Die Si-Zwischenschicht des Schichtstapels Sw1 erscheint eingebettet in einer Re-Matrix. Für Sw2 ist eine Asymmetrie in den Schichtübergängen zu erkennen: die Si/Re-Grenzfläche wird etwas besser aufgelöst als die beiden Re/Si-Schichtübergänge. Bei Zugrundelegung einer Gauß-verbreiterung der Schichtübergänge kann die Tiefenauflösung  $\delta z$  an den Re/Si-Grenzflächen bzgl. Signalzu- oder Signalabnahme  $|\delta I|$  zwischen 16 % und 84 % des Re-Schichtsignals bestimmt werden [Hof 90]. Dies ist schematisch in Abb. 5-3 zusammen mit  $\delta z$ -Werten für die Schichtübergänge der zweiten Re-Schicht ReII dargestellt.



**Abb. 5-3.** Schematische Darstellung zur Bestimmung der Tiefenauflösung  $\delta z$  sowie daraus ermittelte Breiten der ReII-Schichtübergänge bzgl. des Re4f-Signals in den XPS-Messungen an den Schichtstapeln Sw1 und Sw2 (Abb. 5-2).

Für die Ermittlung der  $\delta z$  ist die Sputterzeit in eine Sputtertiefe umzuwandeln. Hierzu wurden Sputterraten für eine Re-Schicht (148 nm dick) und für eine Si-Schicht (123 nm dick) unter den gleichen Beschußbedingungen wie für die Schichtstapel bestimmt. Die Sputterraten sind  $\dot{z}_{\text{Re}} = (1.0 \pm 0.1) \text{ nm/min}$  für Re und  $\dot{z}_{\text{Si}} = (0.6 \pm 0.1) \text{ nm/min}$  für Si. Mit  $\dot{z}$  und der Randfestlegung bei 50 % des Re-Schichtsignals [Hof 90] ergeben sich die in Tab. 5-1 angegebenen Schichtdicken der einzelnen Re-Schichten der Re/Si/Re-Schichtstapel. Die Abweichungen gegenüber den Ausgangsdaten (Tab. 4-2, Kap. 5.1.1.) deuten auf beschuß-induzierte Effekte hin (s. Kap. 2.3.). Die Re-Schichten werden etwas dicker gemessen.

Es ist bekannt, daß insbesondere sputterinduzierte Rauigkeiten zu einer Verschlechterung der Tiefenauflösung mit der Sputtertiefe führen [Zar 94]. Der Effekt für den Schichtstapel Sw2 liegt in der Größenordnung von 1 nm, die Tiefenauflösung  $\delta z_2(\text{ReI} \rightarrow \text{Si})$  für den Übergang in die Si-Zwischenschicht ist nur 0.6 nm kleiner als  $\delta z_2(\text{ReII} \rightarrow \text{Si})$  für den Übergang in das Si-Substrat. Der Einfluß der Beschußmodifizierung von ReI auf die Verbreiterung von ReII ist demnach wegen  $\delta z_2(\text{ReII} \rightarrow \text{Si}) \approx 14 \text{ nm}$  (Abb. 5-3) für diese Probe geringfügig. Demgegenüber ist der Unterschied von etwa 6 nm zwischen den  $\delta z_2(\text{ReII} \rightarrow \text{Si})$  der beiden Schichtstapel (Abb. 5-3) deutlich und deutet auf Strukturentwicklungen in den Re-Schichten hin. Dabei wird entsprechend Abb. 5-2a die Modifizierung von ReI im Schichtstapel Sw1 durch die dünne Si-Zwischenschicht hindurch in die Re-Schicht ReII hineingetragen.

Die Dicke der Si-Zwischenschicht ist für die Probe Sw1 im Sputterprofil (Abb. 5-2a) nicht mehr auswertbar. Für die Probe Sw2 sind die Sputterzeitintervalle der einzelnen Re-Schichten und der doppelt so dicken Si-Zwischenschicht etwa gleich lang (Abb. 5-2b). Die mittlere Sputterrate für

die Si-Zwischenschicht muß folglich größer als  $\bar{z}$  sein, mit  $\dot{z}_{\text{Si}}$  (siehe oben) würde eine viel zu dünne Si-Zwischenschicht errechnet. Aus der bekannten Tiefenstruktur der Probe (Kap. 5.1.1.) kann dennoch eine Tiefenskala für das XPS-Sputterprofil angegeben werden. Hierzu ist die Schichtdickenbestimmung neu festzulegen. Mit der in (R1) angegebenen Randbedingung und den TEM-Ergebnissen ergibt sich als Dicke der Si-Zwischenschicht:

$$d(\text{Si}) = 81 \text{ nm} - 2 \cdot d(\text{ReI}) \quad | \text{ ReI-Ende bei 50 at.\% Re} \quad (\text{R1}).$$

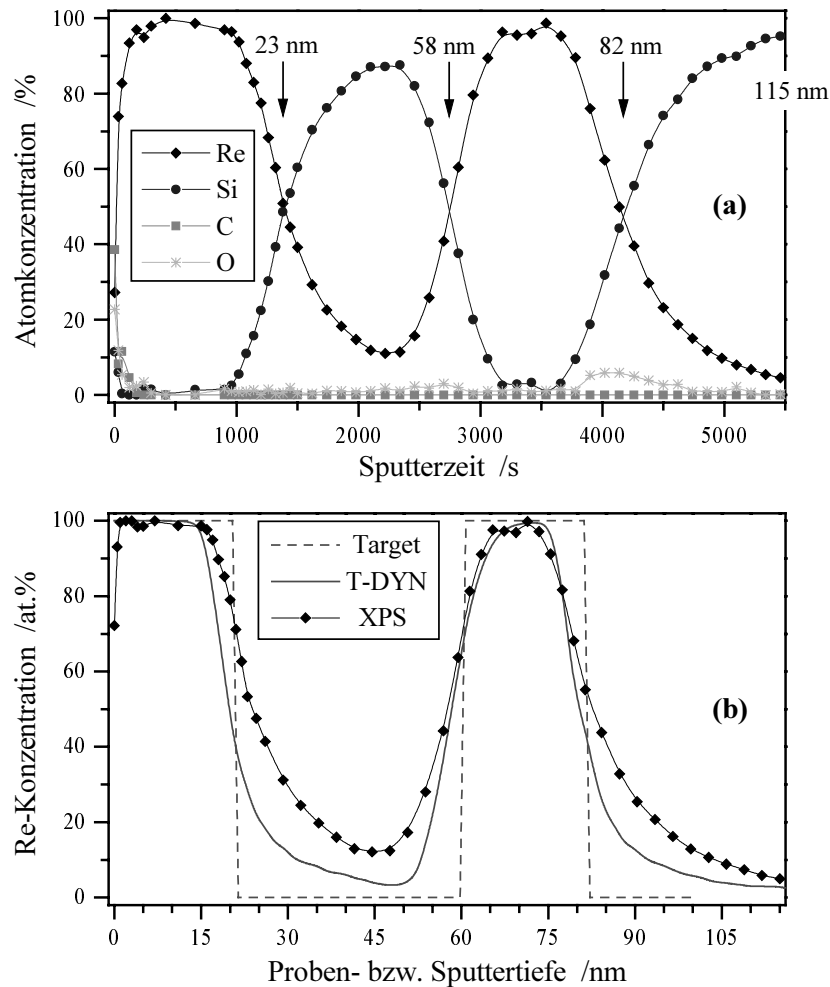
Daraus resultieren die Werte der letzten Zeile in Tab. 5-1 und eine mittlere Sputterrate  $\dot{z}_{\text{Re-Si}}$  von 1.5 nm/min. Die gegenüber  $\dot{z}_{\text{Si}}$  erhöhte Sputterrate signalisiert eine deutliche Veränderung der Si-Zwischenschicht. Nach Abb. 5-2b ist für das gesputterte Si-Substrat ein ähnliches Sputterverhalten zu erwarten und somit  $\dot{z}_{\text{Re-Si}}$  zur Ermittlung des Sputterabtrags anzusetzen. Dies liefert eine Abtragtiefe von 115 nm für den gesamten Tiefenprofilabtrag und stimmt mit der profilometrisch gemessenen Kratertiefe ( $110 \pm 15$ ) nm überein.

Schichtstapel	Re / Si / Re Sputterzeiten	berechnete Schichtdicken	$\Sigma$
Sw1	1760 s / 390 s / 2010 s	(29 $\pm$ 3) nm Re / Si / (33 $\pm$ 4) nm Re	
Sw2	1460 s / 1410 s / 1505 s	(24 $\pm$ 2) nm Re / Si / (25 $\pm$ 2) nm Re	
nach (R1)	1390 s / 1360 s / 1420 s	23 nm Re / 35 nm Si / 24 nm Re	82 nm

**Tab. 5-1.** Sputterzeiten in den XPS-Tiefenprofilen (Abb. 5-2) und berechnete Schichtdicken.

In Abb. 5-4a sind die eben besprochenen Sputtertiefen angegeben. Deutlicher wird die Tiefenstruktur in Abb. 5-4b, die Tiefenskala wurde abschnittsweise entsprechend den Markierungen in Abb. 5-4a mit den Sputterraten  $\dot{z}_{\text{Re}}$  und  $\dot{z}_{\text{Re-Si}}$  berechnet. An der Grenzfläche zum Si-Substrat werden maximal 6 at.% Sauerstoff festgestellt, sonst wird der Sputterverlauf faktisch vollständig von Re und Si bestimmt. In Abb. 5-4b wurde die Re-Konzentration unter Vernachlässigung der (C, O)-Gehalte des XPS-Tiefenprofils bzgl. Elementstandards Re und Si mit Korrektur der unterschiedlichen Austrittstiefen und Atomvolumina bestimmt. Mit Ausnahme der ungesputterten Oberfläche betragen die relativen Abweichungen zwischen den Re-Konzentrationswerten der Abb. 5-4a und b weniger als 10 %.

Die Reihenfolge Re über Si bzw. Si über Re ist offensichtlich wesentlich für die Schärfe der Schichtübergänge im XPS-Sputterexperiment (Abb. 5-2b, 5-4). Dies betrifft speziell die oben genannte Asymmetrie in den Schichtübergängen von ReII. Ausgehend von einer Re-Schicht mit glatten Grenzflächen (s. Kap. 5.1.1.) entspricht die Differenz  $\delta z_2(\text{ReII} \rightarrow \text{Si}) - \delta z_1(\text{Si} \rightarrow \text{ReII}) \approx 5$  nm (Abb. 5-3) der Verbreiterung des Schichtübergangs ReII/Si-Substrat durch gerichtete beschußinduzierte Effekte. Neben der sputterinduzierten Rauigkeit könnte dies mit Vorzugseffekten im atomaren Mixing und dem Vorzugssputtern zusammenhängen. Diese Prozesse können unter Außerachtlassung struktureller Eigenschaften (Rauigkeit, kristalline Struktur) mit dem Computerprogramm T-DYN [TDY 91, Bie 91] simuliert werden (s. auch Kap. 2.2.). Die errechneten Konzentrations-Tiefenverläufe zeigen eine bevorzugte Rückstoß-implantation von Re-Atomen in die Si-Abschnitte des Re/Si/Re-Targets und Vorzugssputtern von Si, diese Details werden in Kapitel 5.2. näher vorgestellt. Für den Vergleich mit dem XPS-Sputterprofil (Abb. 5-4a) ist die Austritts- bzw. Informationstiefe der detektierten Photoelektronen zu beachten. Die Ermittlung vergleichbarer integraler Intensitäten bzw. Konzentrationen wird im Anhang 7.1. behandelt. Das T-DYN-Konzentrations-Tiefenprofil zeigt qualitativ die besprochene Asymmetrie, insbesondere bleibt die Re-Konzentration auch in der Simulation in den Si-Abschnitten größer als Null, kann aber, wie erwartet (siehe oben), das XPS-Tiefenprofil nicht vollständig beschreiben.



**Abb. 5-4.** Tiefenprofile des Schichtstapels Sw2: **(a)** XPS-Atomkonzentrationen über der Sputterzeit (zu markierten Sputtertiefen siehe Text) **(b)** Re-Tiefenprofile des XPS-Sputterexperiments, der T-DYN-Computersimulation unter Berücksichtigung der XPS-Informationstiefe (siehe Text) sowie der Ausgangsprobe (Target für T-DYN) unter Vernachlässigung der (C, O)-Gehalte in (a).

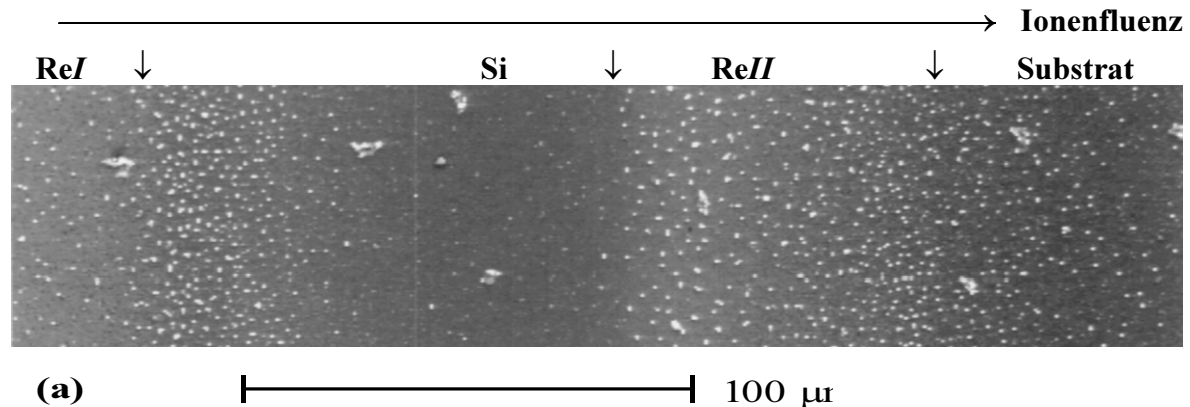
Neben der sputterinduzierten Rauigkeit sind strukturelle Veränderungen der Si-Abschnitte des Tiefenprofils als mögliche Ursachen für die erhöhten Re-Gehalte anzusehen. Damit ist im XPS-Sputterexperiment eine erhöhte Sputterrate verbunden. Demgegenüber nimmt die Sputterrate im Si-Zwischenschichtbereich der T-DYN-Simulation ab (ohne Abb.), wie es nach den experimentell bestimmten Sputterraten  $\dot{z}_{\text{Re}}$  bzw.  $\dot{z}_{\text{Si}}$  der Elementschichten zu erwarten gewesen wäre. Ein strukturloses Nebeneinander von Re und Si kann folglich die erhöhte Sputterrate nicht erklären. Verbindungsbildungen zwischen Re und Si (Abb. 4-1) und damit das Sputtern von Re-Si-Atomgruppen sind vorstellbar. Praktisch könnten ein oder zwei Si-Atome beim Herausstoßen von Re aus der Festkörperoberfläche mitgerissen werden, was zu einem schnelleren Abtrag der Si-Zwischenschicht führen dürfte. Bedingung dafür ist eine stärkere Bindung der Si-Atome zum angestoßenen Re als zu den anderen Nachbaratomen. Gegenüber dem Nachweis gesputterter Re-Si-Atomgruppen, der durch die hohen Massen-zahlen erschwert ist, sollten sich Silizidbildungen im beschußmodifizierten Bereich mittels Oberflächenanalyse und strukturellen Untersuchungen einfacher nachweisen lassen. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit den durch den Ionenbeschuß hervorgerufenen strukturellen Phänomenen.



### 5.1.3. Ergebnisse von Mikro- und Nanostrukturuntersuchungen nach dem Ionenbeschuß

#### REM- und AES-Untersuchungen des Sputterkraters

Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der Probe Sw2 nach der Aufnahme des XPS-Tiefenprofils zeigt bei Annäherung an den Sputterkrater eine zunehmende Mikroaufrauung der Oberfläche. In Abb. 5-5 sind Details des Sputterkraterrandes zu sehen.



**Abb. 5-5.** Details des Sputterkraterrandes nach Aufnahme des XPS-Tiefenprofils vom Schichtstapel Sw2 :

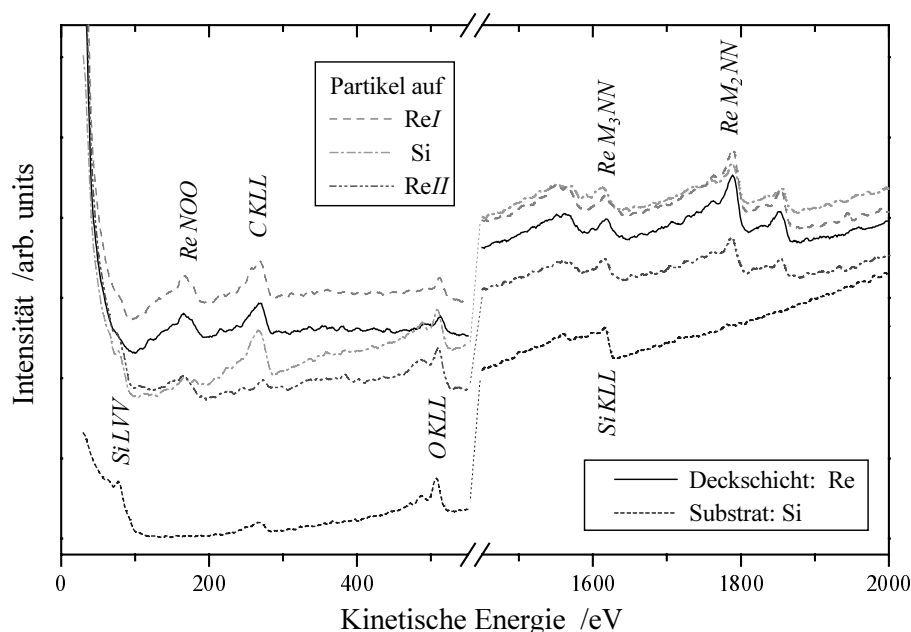
- (a) Übersichtsaufnahme ReI → Si-Substrat mit Markierung ↓ der Grenzen der Schichtbereiche gemäß optischen Reflexionsmessungen
- (b) Detailaufnahme aus (a) Partikelgruppe (Kristallite) im Si-Zwischenschichtbereich.

In Abb. 5-5a wird mit von links (Re-Deckschicht ReI) nach rechts (Sputterkrater ins Si-Substrat) zunehmender Ionenfluenz die Beschichtungsabfolge der Dreilagenschichtung offengelegt. Die Zuordnung der Oberflächenbereiche zu Re- oder Si-Schichten war mit optischen Reflexionsmessungen (UBM-Laserprofilometer) über die Längenskala eindeutig möglich (ohne Abb.). Die Re-Deckschicht ReI weist Partikelbildungen unterschiedlicher Größe auf, insbesondere sind Submikrometercluster zu erkennen, die anscheinend aus kleineren Partikeln bestehen. Diese Partikel werden besonders deutlich beim Übergang in den Bereich der freigelegten Si-Zwischenschicht. Nach diesem Übergang sind deutlich weniger Partikel zu erkennen als bei den beschußmodifizierten Re-Schichten. Offensichtlich bleiben größere Partikel(-gruppen) der Re-Deckschicht liegen, d. h. diese sind schwerer abzutragen als die ReI-Schicht selbst (Abb. 5-5b). Nach den TEM-Untersuchungen (Kap. 5.1.1.) sind die Re-Schichten polykristallin. Die Partikel sind demnach als unterschiedlich orientierte Kristallite aufzufassen, die wegen der Orientierungsabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute [Roo 81] während des Tiefenprofilspatterns unterschiedlich schnell abgetragen werden. Folgerichtig müssen die Schichtübergänge in die Si-Bereiche unscharf werden. Außerdem sind wegen der vorhandenen Quellen für die Re-Zerstäubung Re-Si-Mischungen beim Durchsputtern in der gesamten Si-Zwischenschicht zu erwarten. Beim Übergang in die vergrabene Re-Schicht ReII treten Submikrometerpartikel in ähnlicher Dichte wie an der Ausgangsoberfläche auf, im Detail (ohne



Abb.) ist jedoch die mittlere Partikelgröße im Vergleich zur Re-Deckschicht *ReI* größer. Beim Übergang in das Si-Substrat rauht die Oberfläche auf, die Partikeldichte nimmt bei abnehmender mittlerer Partikelgröße zunächst etwas zu und schließlich ebenfalls ab. Dieses Verhalten von Partikelgröße und -dichte gleicht dem Übergang der Re-Deckschicht in die Si-Zwischenschicht (Abb. 5-5a) und ist somit wiederum dem differentiellen Zerstäuben unterschiedlich orientierter Kristallite zuzuschreiben.

Die Asymmetrie der *ReII*-Schichtübergänge (Abb. 5-2, 5-3, 5-4) ist daher primär auf den von der Kristallorientierung abhängigen Abbau von Partikeln der *ReII*-Schicht und sekundär auf atomares Mixing sowie Vorzugssputtern zurückzuführen. Dies erklärt jedoch noch nicht das Zerstäubungsverhalten der Si-Abschnitte des XPS-Tiefenprofils. Hierfür wurden in dieser Arbeit bereits Silizidbildungen verantwortlich gemacht. Möglicherweise zeigen sich diese schon in topographischen Abbildungen wie der Abb. 5-5b, eine Hypothese, die sich mit einer Oberflächenanalyse der chemischen Zusammensetzung überprüfen lassen sollte.



**Abb. 5-6.** AES-Übersichtsspektren von ausgesuchten Oberflächenabschnitten der im XPS-Tiefenprofil freigelegten Dreilagenschichtung der Probe Sw2.

Unter Ausnutzung der hohen lateralen Auflösung einer AES-Mikrosonde (Partikel  $\sim 30$  nm in Punktmessungen sicher auflösbar) wurde die in der XPS-Apparatur tiefenprofilierte Probe Sw2 ohne nochmaliges Sputtern untersucht. Am Forschungszentrum Rossendorf (FZR) wurden Punktmessungen an charakteristischen Defekten und in deren Umgebung sowie Messungen der lateralen Elementverteilungen an der ungesputterten Oberfläche, am Kraterrand und im Sputterkrater selbst durchgeführt. In Abb. 5-6 sind exemplarisch Ausschnitte aus AES-Übersichtsspektren von ausgesuchten Oberflächenabschnitten der aufeinanderfolgenden Bereiche der Dreilagenschichtung (*ReI* / Si / *ReII* / freigesputterte Substratoberfläche) dargestellt. Die Spektren von Re-Deckschicht *ReI* und einem Partikel an der Oberfläche unterscheiden sich nicht. Es handelt sich um (C, O)-kontaminierte Re-Oberflächen. Die Spektren der beiden anderen Partikel zeigen Abweichungen von den 'Re'-Spektren. In der Übersichtsdarstellung sind keine eindeutigen Aussagen anhand des SiKL-Peaks\* zu machen, denn dieser wird vom  $\text{ReM}_3\text{NN}$ -Signal\* überlagert. Besser geeignet zur Unterscheidung sind die Signale der SiLVV-,  $\text{ReNOO}$ - und  $\text{ReM}_2\text{NN}$ -Übergänge\*. Das Partikel im Bereich der Si-Zwischenschicht (Strich-Punkt-

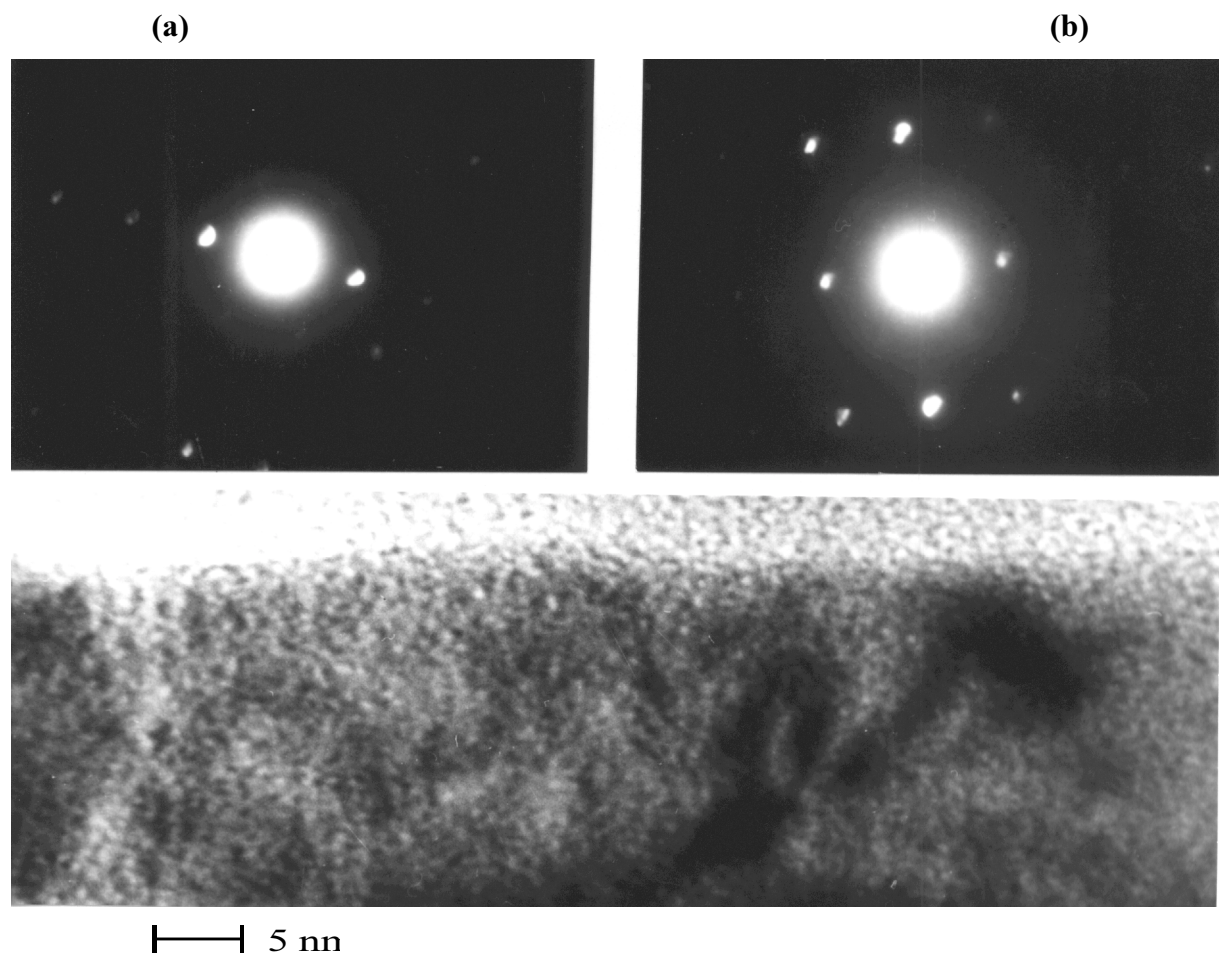
\* Im folgenden wird stets die angegebene Kurzform anstelle von  $\text{SiKL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$  verwendet. Entsprechendes gilt für  $\text{ReM}_3\text{NN}$  bzw.  $\text{ReM}_2\text{NN}$  anstelle von  $\text{ReM}_3\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$  bzw.  $\text{ReM}_2\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ .

Kurve) zeigt ebenso wie das 'Si'-Spektrum der Substrat-oberfläche (kein  $\text{ReM}_2\text{NN}$ -Signal) ein  $\text{SiLVV}$ -Signal und weicht deutlich vom reinen  $\text{ReM}_3\text{NN}$ -Signal ab, d. h. eine 'Re-Si'-Mischung wurde gemessen. Das Sauerstoffsignal kann zudem als Anzeiger für höhere Si-Gehalte angesehen werden, denn Si neigt wegen der höheren Affinität gegenüber O eher zur Oxidation als Re. Das Partikel im  $\text{ReII}$ -Schichtbereich (Strich-Punkt-Punkt-Kurve) läßt wiederum einen höheren Re-Gehalt erkennen, im Vergleich mit den 'Re'-Spektren ist jedoch ein geringeres C-, höheres O- sowie ein schwaches  $\text{SiLVV}$ -Signal zu erkennen, d. h. eine rheniumreichere 'Re-Si'-Mischung wurde spektroskopiert.

Fazit dieser Untersuchungen ist, daß einige der im REM beobachteten Partikel (Abb. 5-5) zumindest von beschußinduzierten 'Re-Si'-Mischungen bedeckt sind.

### TEM-Untersuchungen nach Zielpräparation

Eine Sw2-Probe wurde gezielt bis zur Grenzfläche zwischen der Si-Zwischenschicht und der zweiten Re-Schicht  $\text{ReII}$  unter den Standard-Beschußbedingungen der XPS-Apparatur gesputtert. Nach den bisher berichteten Ergebnissen ist nach dieser Präparation eine vor allem von atomarem Mixing betroffene Oberflächenzone zu erwarten, die Silizidbildungen aufweisen sollte. Für TEM-Untersuchungen wurde ein Querschnitt von dieser Probe angefertigt.



**Abb. 5-7.** TEM-Querschnitt der beschußmodifizierte Si/ $\text{ReII}$ -Grenzfläche des Schichtstapels Sw2. Das Morphologie-Bild zeigt einen Ausschnitt der beschußmodifizierten Zone von dem die Beugungsbilder (a) und (b) stammen.

(a) Punktdiagramm von monoklinem  $\text{Re}_2\text{Si}$ , Zonenachse  $[-2\ 4\ -1]$ ,

(b) Punktdiagramm von monoklinem  $\text{ReSi}_{1.75}$ , Zonenachse  $[2\ -2\ 1]$ .

An der Querschnittsprobe gelang es, Elektronenbeugungsdiagramme von der beschußmodifizierten Oberflächenzone aufzunehmen, die sich den Beugungsmustern von Silizidkristallen zuordnen lassen (Abb. 5-7). Die Beugungsaufnahmen waren in der Mehrzahl der Fälle wie das Punktdiagramm der Abb. 5-7a dem monoklinen  $\text{Re}_2\text{Si}$  zuzuordnen, in wenigen Fällen stammten sie wie das Punktdiagramm der Abb. 5-7b von monoklinem  $\text{ReSi}_{1,75}$ . Im Vergleich mit der Ausgangssituation dieses Schichtstapels (Kap. 5.1.1., Abb. 5-1) ist somit die beschußinduzierte Silizidbildung unter Sputterabtragbedingungen (wenige keV Ionenenergie) experimentell nachgewiesen, und  $\text{Re}_2\text{Si}$  ist die dominierende Silizidphase an der beschußmodifizierten Re/Si-Grenzfläche.

#### 5.1.4. Diskussion der beschußinduzierten Grenzflächenreaktion

Die beschußinduzierte Silizidbildung an Re/Si-Grenzflächen hat im Vergleich mit Literaturaussagen zur thermischen Silizidbildung [Azi 87, Pre 93, Tan 95, Sio 96] einige interessante Aspekte, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Für die Silizidbildung sind die kovalenten Si-Si-Bindungen zu schwächen und die glatte bzw. abrupte Grenzfläche zwischen Re und Si aufzulösen. Ersteres geschieht an Metall/Silizium-Grenzflächen durch die Abschirmungswirkung quasifreier Elektronen des Metalls (Me), nachfolgend kann eine Interdiffusion über die Grenzfläche erfolgen [Azi 87]. Die Me-Si-Bindung an der Grenzfläche wirkt wiederum der Interdiffusion entgegen. Nach [Azi 87] sind abrupte Me/Si-Grenzflächen ein Zeichen für eine starke Me-Si-Bindung. Wenn dem so ist, so ist nur Energie zur Überwindung der Me/Si-Grenzfläche aufzuwenden, um die Me-Si-Bindung in einem größeren Gebiet zu verwirklichen. Während des Ionenbeschusses wird die Re-Si-Interdiffusion mit den Stoßprozessen, dem atomaren Mixing, erbracht. Zudem wird Silizium durch den Ionenbeschuß amorphisiert [Nel 68], eine Si-Si-Nahordnung bleibt zurück. Dadurch können die Re-Atome noch leichter in die Si-Bereiche eindringen, um dort wiederum die Si-Si-Bindungen zu stören. Die Überlagerung elektronischer Valenzzustände in der Re-Si-Nahordnung wird dann erneut (wie an der Re/Si-Grenzfläche) die Re-Si-Bindung realisieren.

Thermodynamik und kinetische Prozesse beeinflussen die Silizidbindung weiter und bestimmen, welches Silizid gebildet wird [Cal 85, Pre 93]. Dabei ist das System bestrebt, seine Freie Energie zu vermindern, was die Triebkraft für eine Verbindungsbildung darstellt. Der Einfluß der Kinetik macht die Phasenbildung an einer Grenzfläche zu einem dynamischen Nichtgleichgewichtsprozeß. Mit Rücksicht auf diesen Einfluß entwickelte Pretorius [Pre 90] ein Modell (EHF: *effective heat of formation*), was die Sequenz der Silizidbildung an einer Me/Si-Grenzfläche mit zunehmender Temperatur vorhersagt. Das EHF-Modell beruht auf Bildungswärmen als Maß für die Veränderung der Freien Energie bei Silizidbildung und berücksichtigt die im Reaktionsgebiet verfügbare Konzentration der miteinander reagierenden Me- und Si-Atome. Die vom System pro Atom freisetzbare Energie  $\Delta H'$  hängt von der Bildungswärme  $\Delta H$  (pro Atom) für die chemische Verbindung  $A_Y B_{1-Y}$  sowie vom Atomanteil  $X_A$  des die Verbindungsbildung beschränkenden Elements  $A$  ab und wird definiert [Pre 90, Pre 93] als:

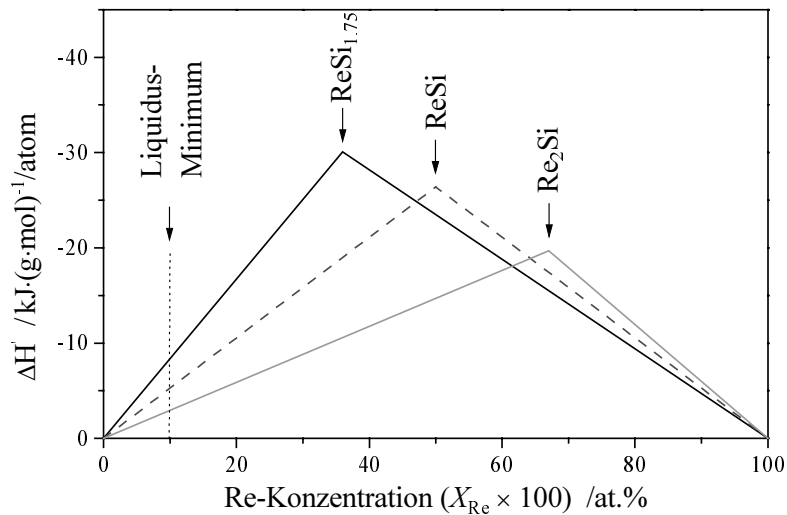
$$\Delta H' = \Delta H \times \frac{X_A}{Y} \quad \text{mit } \Delta H \text{ als Bildungswärme für } A_Y B_{1-Y} \quad (\text{R2})^*$$

dividiert durch die Atomanzahl von  $A_Y B_{1-Y}$ .

Für die Silizide des Systems Re-Si (Abb. 4-1) ist  $\Delta H'$  in Abhängigkeit von der Re-Konzentration  $X_{\text{Re}} \times 100$  in Abb. 5-8 dargestellt. Für die  $\Delta H$  der einzelnen Silizide wurden die in [Pre 93] angegebenen Werte verwendet.

---

\* Für  $X_A > Y$  ist  $B$  das limitierende Element der Verbindungsbildung  $A_Y B_{1-Y}$ , und der Faktor  $X_A/Y$  geht über in  $X_B/(1-Y) = (1-X_A)/(1-Y)$ .



**Abb. 5-8.** Effektive Bildungswärmen  $\Delta H'$  nach Gleichung (R2) für die Phasenbildung im System Re-Si (Abb. 4-1) nach dem EHF-Modell [Pre 90, Pre 93].

Die erste Phase, die sich beim Tempern an einer sauberen Me/Si-Grenzfläche bildet, ist das kongruent schmelzende Silizid mit der niedrigsten Kristallisationstemperatur (Liquidus-Minimum) [Cal 85, Pre 93]. Bei der zum Liquidus-Minimum gehörigen Zusammensetzung wird die größte Mobilität und das effektivste atomare Mixing an einer Me/Si-Grenzfläche bei Wärmebehandlung erwartet [Pre 93]. Aus diesem Grund wird im EHF-Modell die zum Liquidus-Minimum gehörige Zusammensetzung als hypothetische effektive Ausgangskonzentration der Me/Si-Grenzfläche angesetzt. In allen bekannten Me/Si-Fällen wird mit diesem Ansatz die experimentell gefundene erste Phase bestätigt. Angewendet auf das Re-Si-System (Abb. 4-1) ist die Phasenbildung bei einer Ausgangskonzentration von etwa 10 at.% Re zu betrachten. Das EHF-Modell ergibt hierfür bei der Disilizidbildung die größte Energiefreisetzung (Abb. 5-8). Diese Phasenbildung, und zwar ausschließlich  $\text{ReSi}_{1.75}$ , wurde tatsächlich beobachtet beim Tempern dünner Re-Filme auf Si(111)-Substraten [Tan 95, Sio 96]. Nicht-kongruente Phasen wie ReSi (keine direkte Kristallisation aus der Schmelze) kristallisieren in der Regel nicht an einer Grenzfläche [Pre 93]. Im Gegensatz zur Wärmebehandlung führt der  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuss zur Bildung des rheniumreichen Silizids  $\text{Re}_2\text{Si}$  an einer Re/Si-Grenzfläche (Abb. 5-7). Innerhalb des EHF-Modells bedeutet dies eine deutliche Erhöhung der mittleren Re-Konzentration im durchmischten Grenzflächengebiet, so daß mehr Energie bei der Bildung von  $\text{Re}_2\text{Si}$  freigesetzt wird, als es mit der Nukleation von  $\text{ReSi}_{1.75}$  möglich wäre (s. Abb. 5-8). Das erhöhte Re-Angebot wird durch beschußinduzierte Prozesse verursacht, wobei die Si-Atome beim Sputtern der Re/Si-Grenzfläche aus dem Oberflächenbereich verdrängt bzw. weggesputtert werden. Dies ergab sich bereits aus der T-DYN-Simulation von Sputter- und Mixingprozessen für das Sputterprofil des Schichtstapels (s. Kap. 5.1.2., Abb. 5-4). Im Sputterexperiment wurden zudem Re-Kristallite beschossen, die wegen der Orientierungs-abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute an den Re/Si-Grenzflächen länger stehen bleiben. Si kann auf diese Kristallite aufgestäubt werden, wird aber wegen des Vorzugssputtern keine hohen Konzentrationen in der sich nachfolgend bildenden Re-Si-Mischungszone erreichen. Damit entscheidet das erhöhte Re-Angebot beim  $\text{Ar}^+$ -Sputtern an den Grenzflächen zugunsten der  $\text{Re}_2\text{Si}$ -Bildung statt des thermisch wachsenden  $\text{ReSi}_{1.75}$ .

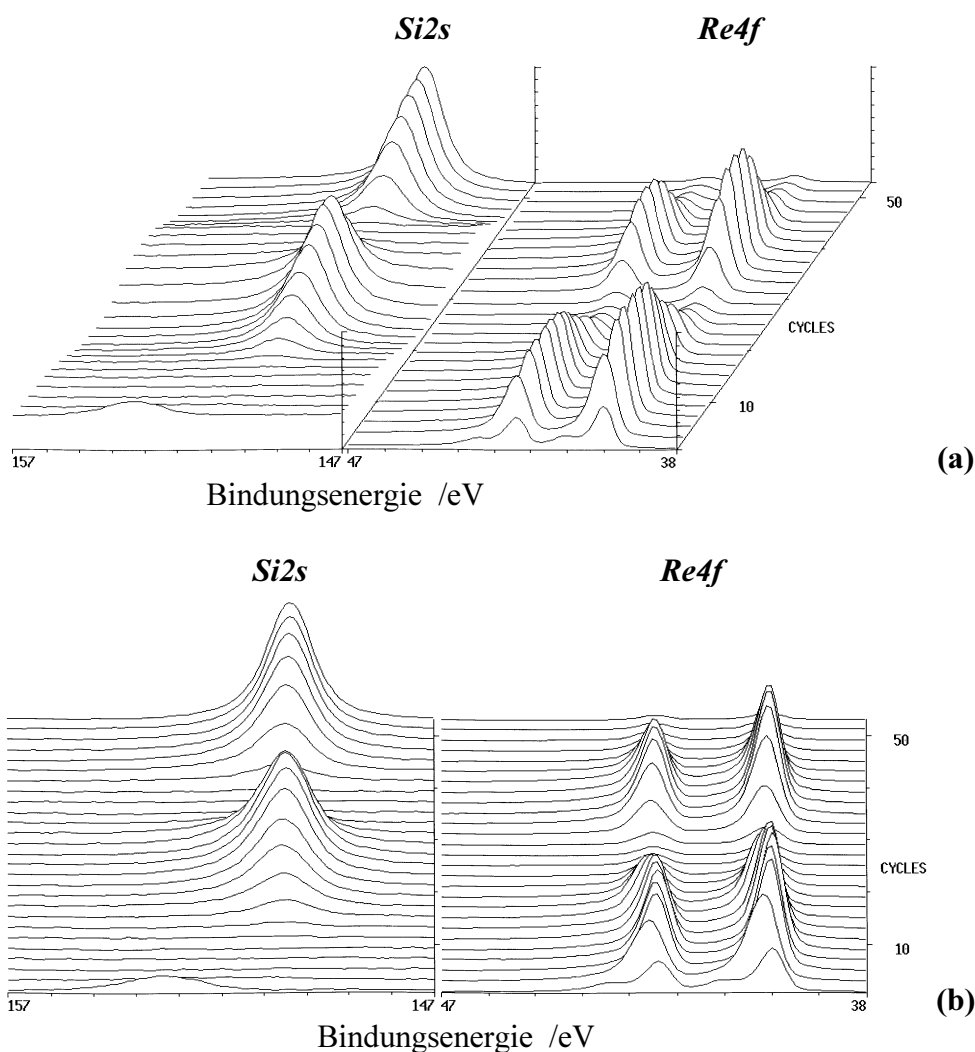
### 5.1.5. Auswertung von spektralen Daten des XPS-Tiefenprofils mittels Faktoranalyse

Die Erwartungen an dieses Kapitel sind zweiseitig. Einerseits ist nach den vorangegangenen Kapiteln 5.1.2.-5.1.4. zu fragen, wie sich die Silizidbildung im Tiefenprofilverlauf auf die XPS-Spektren auswirkt. Andererseits kündigt die Kapitelüberschrift die Faktoranalyse (FA) zur

spektralen Analyse an. Für eindeutige Ergebnisse ist es wichtig, den Einfluß der Datenvorbehandlung zu untersuchen.

### Faktoranalyse nach Vorbehandlung der XPS-Spektren

Wie bereits in Kapitel 3.3. erwähnt, wird von *Koenig et al.* [Koe 86] angenommen, daß für die FA von Spektren eines XPS-Tiefenprofils eine Datenvorbehandlung nicht erforderlich ist, da alle Daten von einer Probe unter festen Experimentierbedingungen gemessen werden. Die Veränderung von Probeneigenschaften mit der Sputtertiefe wurden dabei nicht beachtet. Es bietet sich dennoch an, dies anhand des Tiefenprofils der Probe Sw2 zu überprüfen.



**Abb. 5-9.** Si2s- und Re4f-Signalverläufe des XPS-Tiefenprofils der Probe Sw2 (Abb. 5-4), mit wachsender Anzahl der Sputterzyklen (*cycles*) wird die Schichtabfolge ReI, Si, ReII ins Si-Substrat durchlaufen:

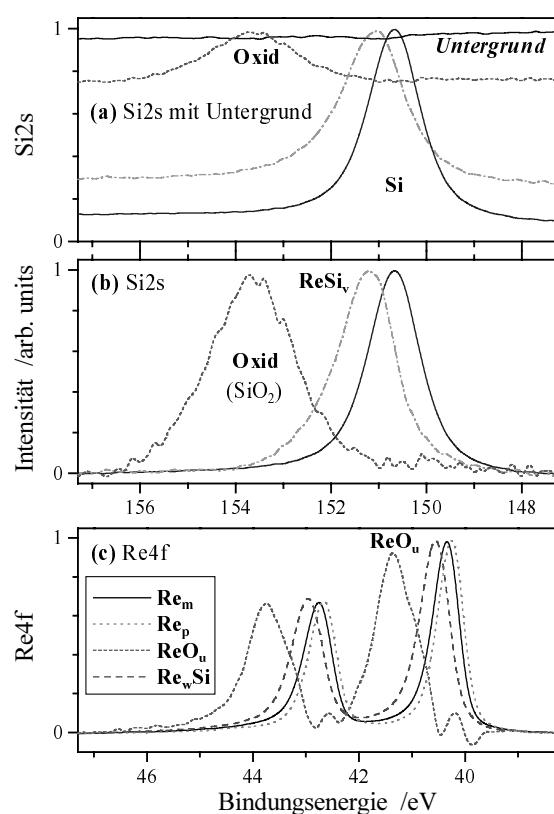
- (a) perspektivische Darstellung zur Demonstration des Untergrundeinflusses,
- (b) Peakveränderungen, ein linearer Untergrund wurde abgezogen.

In Abb. 5-9 sind die Signalverläufe für die Si2s- und für die Re4f-Spektren des Tiefenprofils vom Schichtstapel Sw2 dargestellt. Die perspektivische Darstellung (Abb. 5-9a) zeigt den Untergrundeinfluß auf die Rumpfniveauspektren. Während der elektronische Untergrund für die Re4f-Spektren gering und nahezu konstant ist, wächst er für die Si2s-Spektren mit dem Re-Gehalt durch den erhöhten Anteil inelastisch gestreuter Re4f-Elektronen. Peakverschiebungen oder sogar Doppelpeaks (Abb. 5-9b) treten sowohl an der Probenoberfläche (Oxide und

Kontaminationseinfluß), beim Übergang zwischen den Schichten als auch innerhalb der Re-Schichten auf (deutlich für Re $I$ ). Des weiteren ist die Verbreiterung des Si2s-Peaks (ohne zusätzliche Abb.) mit dem Re-Gehalt ein zusätzlicher Indikator für nichtelementare Einflußkomponenten im Tiefenprofilverlauf.

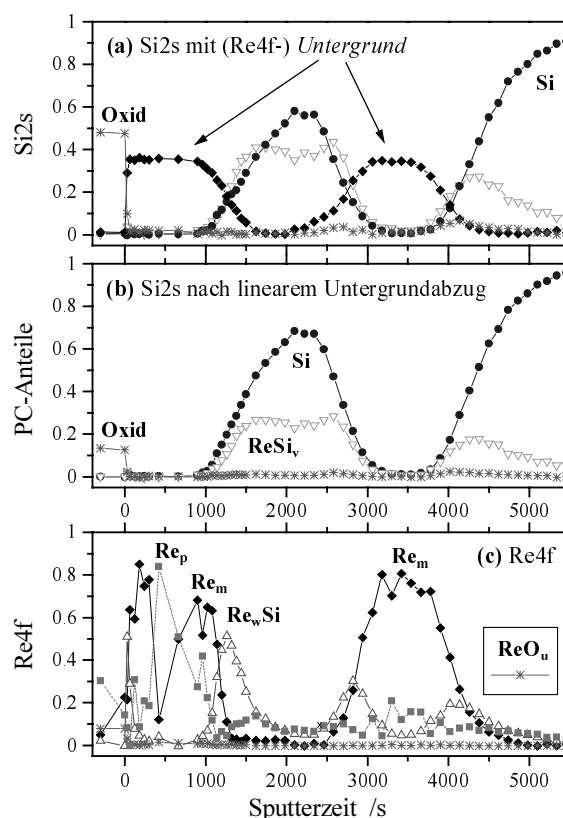
Für die Datenvorbehandlung zur FA sind die Kalibrierung der Energieskala, der Untergrundabzug und die Spektrenskalierung in Betracht zu ziehen. Ein Bedarf zur Nachkalibrierung der Energieskala ergäbe sich bei elektrostatischen Aufladungen im Verlauf der Aufnahme des Tiefenprofils. Dies wäre anhand von gleichmäßigen Peakverschiebungen aller Peaks beim Vergleich aufeinanderfolgender Sputterzyklen zu erkennen. Solche Verschiebungen sind in Abb. 5-9b nicht zu erkennen, die Energieskala wird daher nicht geändert. Die Si2s- bzw. Re4f-Spektren werden zunächst ohne und danach mit Untergrundabzug analysiert. Die Intensitätsverhältnisse der Spektren untereinander werden nicht verändert, es wird nur vor der FA noch eine Normierung bzgl. des absoluten Intensitätsmaximums der Si2s- bzw. Re4f-Spektren vorgenommen.

In den Abb. 5-10 und 5-11 sind die aus der FA erhaltenen Hauptkomponenten (PCs) und ihre Anteile an den Spektren im Sputterzeitverlauf einander gegenübergestellt. Als letzter Schritt der FA werden die Anteile der PCs durch Skalierung der PC-Spektren auf Intensitätsmaximum gleich Eins festgelegt. Nach dieser Normierung sind die Peaklagen und Peakformen der PCs direkt miteinander vergleichbar.



**Abb. 5-10.** PCs der FA von Si2s- (a), (b) bzw. Re4f-Spektren (c) des Sw2-Tiefenprofils.

(a) FA ohne Untergrundabzug, (b) und (c) FA nach Untergrundabzug.



**Abb. 5-11.** Anteile der PCs der Abb. 5-10 an den Si2s- (a), (b) bzw. Re4f- (c) Spektren des Sw2-Tiefenprofils.

Die FA der Si2s-Spektren liefert vier PCs (Abb. 5-10a), wobei eine kein Si2s-Signal erkennen läßt. Nach dem Verlauf der PC-Anteile an den Si2s-Spektren (Abb. 5-11a) im Vergleich zum XPS-Tiefenprofil (Abb. 5-4a) handelt es sich um Si, ein Oxid, eine Re-Si-Komponente (PC

ReSi<sub>v</sub>) und eine Untergrundkomponente. Die Oxidkomponente (Sterne in Abb. 5-11) tritt vor allem an der Oberfläche der Dreilagenschichtung, viel schwächer an der Grenzfläche zum Substrat sowie an der Unterseite der Si-Zwischenschicht auf. Die Anteile der Untergrundkomponente (Karos in Abb. 5-11a) werden vom Re-Gehalt im Sputterzeitverlauf bestimmt. Die Untergrundkomponente verläuft nahezu waagrecht, steigt jedoch geringfügig zu kleineren Bindungsenergien hin an (Abb. 5-10a). Dies verhindert für einige Spektren den Abzug des üblicherweise angesetzten integralen Shirley-Untergrunds [Shi 72]. Die Modellierung des Shirley-Untergrunds erfolgt unter der Annahme, daß die Untergrundintensität proportional zur Gesamtzahl der Elektronen mit höherer kinetischer Energie ist. Dies kann wegen der extrahierten Untergrundkomponente nicht gelingen. Zur Erklärung des Untergrundspektrums ist davon auszugehen, daß im wesentlichen der von den Re4f-Elektronen herrührende Ausläufer des inelastischen Untergrunds in der Überlagerung mit den gestreuten Si2s-Elektronen dominiert. Dabei sind die intensiven Re4f-Peaks mit 110 eV Abstand höher-energetisch benachbart zum Si2s-Peak. Damit ist der genannte Untergrundausläufer wie folgt zu verstehen. Inelastische Einzelstreuevents mit etwa 20 eV Energieverlust (Plasmonen-anregung) sind sehr wahrscheinlich und führen zu einem Verlustpeak (Volumenplasmon), demgegenüber werden weniger Elektronen nach inelastischer Mehrfachstreuung vom Festkörper emittiert, so daß für größere energetische Abstände vom verlustfreien (Re4f-) Peak abfallende Verlustintensitäten registriert werden [Tou 88].

Der Untergrundkomponente entsprechend wurde ein linearer Untergrund von den Si2s-Spektren abgezogen. Die FA der untergrundabgezogenen Spektren ergibt nur noch drei PCs mit der zu erwartenden asymmetrischen Peakform [Don 70, Pow 97] (Abb. 5-10b), was die vierte Komponente (Abb. 5-10a) als echte Untergrundkomponente ausweist. Es liegt nahe, daß es sich bei der Oxidkomponente um SiO<sub>2</sub> handelt. Nach der Peaklage ist das Oxid aber nicht eindeutig dem SiO<sub>2</sub> (Si2s bei 154.4 eV) zuzuordnen, wahrscheinlich hat die dünne Oxidhaut an der ungesputterten Oberfläche aber nur eine etwas andere Peaklage als der SiO<sub>2</sub>-Volumenstandard. In der Literatur, u. a. [Alf 94], werden ähnliche Peaklagenabweichungen für dünnste Oxidschichten auf das Vorhandensein von sauerstoffärmeren Si-O<sub>x</sub>-Konfigurationen zurückgeführt und zur Stöchiometriebestimmung genutzt. Die PC-Anteile (Abb. 5-11b) des Oxids und der Re-Si-Komponente ReSi<sub>v</sub> an den Si2s-Spektren sind deutlich geringer als bei der FA der Spektren mit Untergrund. Die PC ReSi<sub>v</sub> hat dennoch deutliche Si2s-Signal- bzw. Si2s-Peakanteile, sie erfaßt eine Si2s-Peakverschiebung gegenüber elementarem Si in den vom Re beeinflussten Si-Abschnitten des Tiefenprofils. Der Vergleich der Abb. 5-4a und 5-11b zeigt, daß es sich um eine siliziumreiche Verbindung handeln könnte.

Der Untergrundeinfluß in den Re4f-Spektren ist geringfügig und liefert keine zusätzliche Komponente. Nach Abzug eines integralen Shirley-Untergrunds [Shi 72] von den Re4f-Spektren ergibt die FA vier PCs zur Reproduktion der Re4f-Peaks (Abb. 5-10c), wobei für die Re-Schichten zwei PCs extrahiert werden (Abb. 5-11c). Die Re4f-Peaklagen der Re<sub>m</sub>-Komponente entsprechen denen einer dickeren Re-Schicht (148 nm)\*. Die Re4f-Peaks der zusätzlichen Re<sub>p</sub>-Komponente sind um -0.1 eV gegenüber denen von Re<sub>m</sub> verschoben. Es handelt sich daher nicht um differentielle elektrostatische Aufladungen in den Re-Schichten. Da in den Re-Schichten Nanokristallite vorhanden sind (Kap. 5.1.1.), ist aufgrund des erhöhten Oberflächen/Volumenverhältnisses ein effektiver Beitrag der Kristallitoberflächen zur Elektronenstruktur zu erwarten, dem die PC Re<sub>p</sub> Rechnung trägt (siehe unten).

Die Re-Si-Komponente Re<sub>w</sub>Si weist eine Re4f-Peakverschiebung von +0.2 eV relativ zu Re<sub>m</sub> auf, sie ist entsprechend den PC-Anteilen (Abb. 5-11c) eine rheniumreiche Grenzflächenkomponente und eindeutig von ReSi<sub>v</sub> zu unterscheiden. Der qualitative Verlauf der PC-Anteile

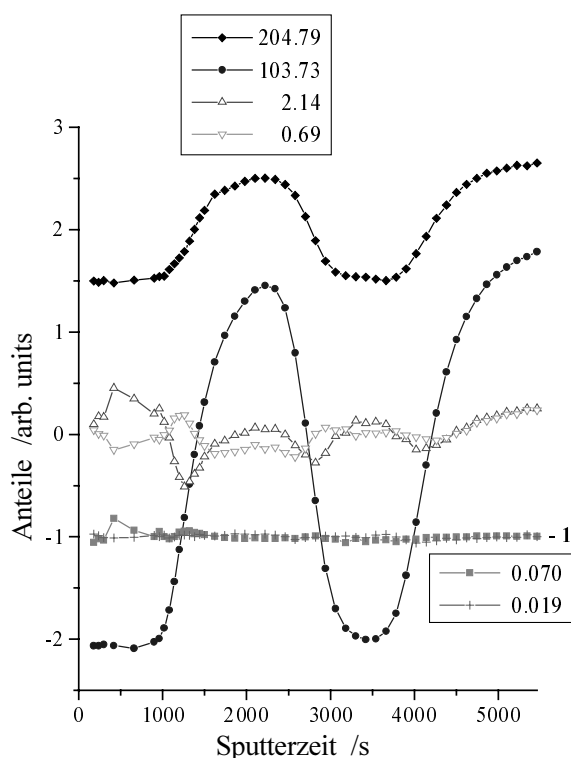
---

\* Diese Re-Schicht wurde zur Sputterratenbestimmung benutzt (Kap. 5.1.2.) und zeigt die gleichen Peaklagen wie ein polykristalliner Re-Standard.

von  $\text{ReSi}_V$  (Abb. 5-11b) wird in den Si-Bereichen des XPS-Tiefenprofils von der PC  $\text{Re}_P$  widergespiegelt (Abb. 5-11c). Die  $\text{Re}4f$ -Peaks von  $\text{Re}_P$  stimmen demnach mit denen der PC  $\text{ReSi}_V$  überein, und letztere ist deshalb nur indirekt nachweisbar. Ebenso wurde für die Re-Si-Komponente  $\text{Re}_W\text{Si}$  kein  $\text{Si}2s$ -Spektrum extrahiert (Abb. 5-10b), der gesuchte siliziumarme Peak wird von den PCs Si und  $\text{ReSi}_V$  überlagert.

An der Oberfläche des Schichtstapels wird etwas Rheniumoxid  $\text{ReO}_U$  nachgewiesen, aber nicht an den anderen Grenzflächen.  $\text{ReO}_U$  kann nicht vollständig von den Re-Komponenten getrennt werden (Abb. 5-10c), da die  $\text{Re}4f$ -Peaklage für elementares Re an der kontaminations-behafteten Oberfläche eine andere ist als im Volumen. Überdies scheint die Meßstatistik nicht auszureichen, um glatte Spektren für die oxidische PC  $\text{ReO}_U$  zu erhalten. Deshalb werden die entsprechenden Tiefenprofilzyklen im folgenden nicht weiter untersucht.

Aus der FA der Einzelregionen, Abschnitte für die  $\text{Si}2s$ - bzw. die  $\text{Re}4f$ -Signale auf der Energieskala, kann kein vollständiges Bild der Elektronenstruktur des Sw2-Tiefenprofils erhalten werden (Abb. 5-11). Durch eine gemeinsame Analyse der  $\text{Si}2s$ - und der  $\text{Re}4f$ -Spektren sollten sich spektrale Zusammenhänge deutlicher zeigen lassen.



**Abb. 5-12.** Ergebnisse des PCA-Schritts bzw. der Hauptkomponentenanalyse (s. Kap. 3.3., Anhang 7.2.)

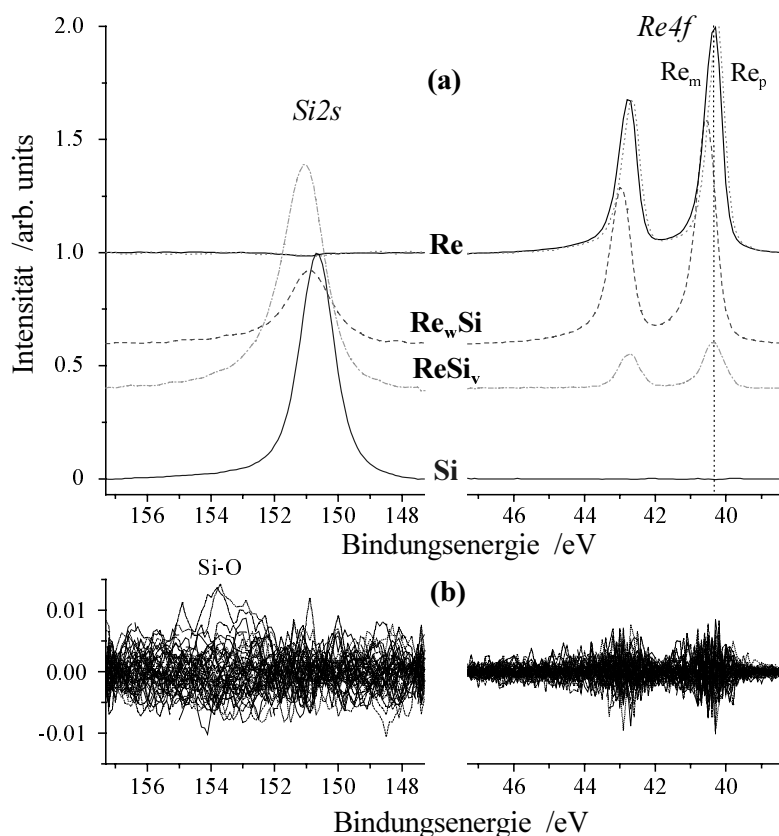
der FA einer erweiterten Datenmatrix aus verketteten  $\text{Si}2s$ - und  $\text{Re}4f$ -Spektren des XPS-Tiefenprofils der Probe Sw2 (das Endergebnis dieser FA ist in Abb. 5-14 zu finden). Dargestellt sind die Anteile der zu den ersten sechs Eigenwerten (Zahlenangaben in den Legenden) gehörigen Basisvektoren in Abhängigkeit von der Sputterzeit. Zur Verdeutlichung wurden die Anteile der Basisvektoren 5 und 6 um -1 verschoben.

Hinsichtlich des spektroskopierten Oberflächenbereiches ist es günstig, daß die  $\text{Si}2s$ - und die  $\text{Re}4f$ -Elektronen energetisch benachbart sind und daher im Mittel etwa die gleiche Austrittstiefe haben. Eine nähere Betrachtung der FA ohne Untergrundabzug ist nicht sinnvoll, weil die Untergrundunterschiede von  $\text{Si}2s$  und  $\text{Re}4f$  zu einer variablen Stufe zwischen den verketteten Spektren führen (Abb. 5-9a) und damit eine zusätzliche PC hervorrufen. Daher werden der Untergrund wie oben beschrieben abgezogen, die  $\text{Si}2s$ -Matrix sowie die  $\text{Re}4f$ -Matrix für sich normiert und anschließend zu einer  $\text{Si}2s$ - $\text{Re}4f$ -Datenmatrix zusammengestellt. Der letzte Schritt dieser Datenvorbehandlung ist die sogenannte Spektrenverkettung. Durch die Normierung der Spektren bzgl. des absoluten Intensitätsmaximums werden die willkürlich gewählten experimentellen  $\text{Re}4f/\text{Si}2s$ -Intensitätsverhältnisse um den Faktor  $\text{max. Si}2s\text{-Intensität} / \text{max. Re}4f\text{-Intensität}$  verändert. Diese Skalierung sollte die spektralen Besonderheiten in den beiden Bindungsenergieregionen gleichermaßen gut erkennen lassen.



In Abb. 5-12 sind Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der Si2s-Re4f-Datenmatrix dargestellt. Dieser Zwischenschritt der FA, bezeichnet als PCA-Schritt (s. Kap. 3.3., Anhang 7.2.), wird stets bei einer FA durchgeführt. Er dient zur Festlegung der Anzahl der unbekannten Basisvektoren in der Datenmatrix, genau dies wird mit Abb. 5-12 exemplarisch demonstriert. Die Anteile der ersten vier Basisvektoren variieren deutlich im Re/Si/Re/Si-Tiefenprofilverlauf. Sie sind damit wesentlich für die Reproduktion der Tiefenprofildaten. Demgegenüber sind die Basisvektoren 5 und 6 weniger bedeutsam, die zugeordneten Eigenwerte sind deutlich kleiner. Die Anteile des Basisvektors 6 sind nahezu Null und variieren nur noch unwesentlich mit der Sputterzeit. Basisvektor 5 muß trotz dem kleinen Eigenwert als signifikant angesehen werden, die Anteile sind im ersten Abschnitt zumindest mit den Anteilen von Basisvektor 4 vergleichbar. Damit sind zur vollständigen Reproduktion des Informationsgehalts der Si2s-Re4f-Datenmatrix fünf Hauptkomponenten (PCs) erforderlich.

Für die Transformation der fünf PCs dienen die Spektren zu den maximalen Anteilen im Sputterzeitverlauf (Abb. 5-12) als Testvektoren für die Targetrotation und somit als Ausgangspunkt für die nachfolgende Abstraktrotation (siehe Anhang 7.2.). Nach Transformation der fünf PCs ergeben sich die in Abb. 5-13a dargestellten spektroskopisch relevanten Spektren.



**Abb. 5-13.** FA-Ergebnisse für die Datenmatrix aus verketteten Si2s- und Re4f-Spektren des XPS-Tiefenprofils der Probe Sw2 (Ausgangsdaten in Abb. 5-9b):  
**(a)** PCs der FA zugeordnet zu den gemessenen Bindungsenergie-Bereichen,  
**(b)** Differenzspektren der Ausgangsdaten zu den rekonstruierten Daten (Residuen).  
 Die unterschiedlichen Intensitätsskalen von (a) und (b) sind zu beachten.

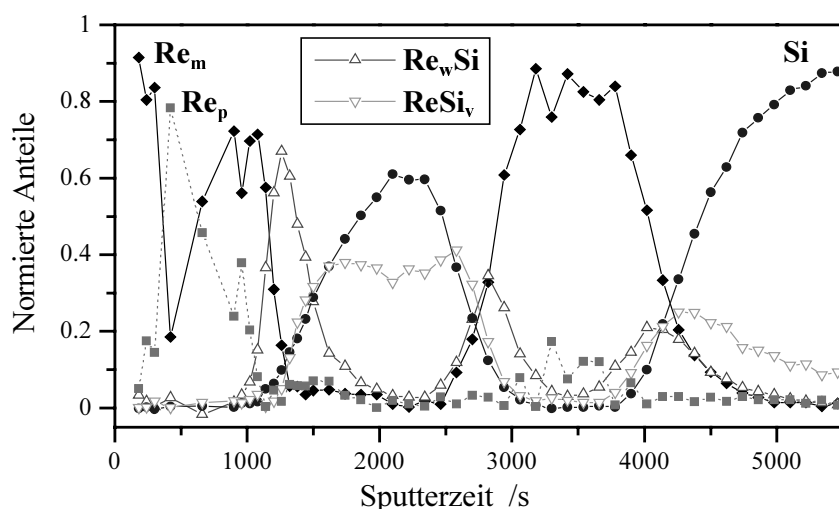
Es ist hervorzuheben, daß infolge Spektrenverkettung sowohl in den Si2s- als auch in den Re4f-Spektren jeweils ein zusätzlicher Peak mit der FA extrahiert wird. Das bedeutet eine Erweiterung der FA-Möglichkeiten, es können sich überlagernde Peaks mit einer Peakseparation, die kleiner als die experimentelle Energieauflösung ist, aus der Datenmatrix extrahiert werden. Dies wird im Anhang 7.3. anhand synthetischer Spektren nachvollzogen. Unterschiedliche Re4f/Si2s-

Intensitätsverhältnisse sind aus den PC-Spektren direkt abzulesen. Dabei stellen sich  $\text{ReSi}_V$  als siliziumreich mit  $\text{Re}4f(\text{Re})$ -Peaklage und  $\text{Re}_W\text{Si}$  als rheniumreich mit einer  $\text{Si}2s$ -Peaklage zwischen Si und  $\text{ReSi}_V$  heraus. Die Differenzspektren der rekonstruierten Daten zu den Ausgangsdaten (Abb. 5-13b) zeigen im wesentlichen Rauschen, in den  $\text{Si}2s$ -Residuen ist ein schwacher Einfluß des vernachlässigten Sauerstoffs ( $\text{Re}/\text{Si}$ -Substrat-Grenzfläche) zu erkennen, die Reststruktur in den  $\text{Re}4f$ -Residuen ist geringfügig und könnte allein durch geringe Abweichungen beim Untergrundabzug der Einzelspektren verursacht sein.

Die Anteile der PCs im Tiefenprofilverlauf der Probe Sw2 sind in Abb. 5-14 wiedergegeben, sie wurden nach Gleichung (R3) normiert.

$$\sum \text{Anteile der PCs (Sputterzeit)} = 1 \quad (\text{R3})$$

Es ist ein deutlicher Rückgang des  $\text{Re}_P$ -Anteils gegenüber Abb. 5-11c in den siliziumreichen Abschnitten des Tiefenprofils zu erkennen. Eine genauere Betrachtung der  $\text{ReSi}_V$ -Komponente zeigt, daß die  $\text{Re}4f$ -Peaklagen denen von  $\text{Re}_m$  (durchgezogene Linie) statt denen von  $\text{Re}_P$  (gepunktet), wie oben diskutiert, entsprechen. Die Peakbreite der  $\text{Re}4f$ -Einzelspektren schließt allerdings die beiden um 0.1 eV gegeneinander verschobenen  $\text{Re}4f$ -Peaks der  $\text{Re}$ -PCs ein. Folglich kann  $\text{Re}4f(\text{ReSi}_V)$  durch eine Linearkombination der  $\text{Re}4f$ -Peaks von  $\text{Re}_P$  und  $\text{Re}_m$  beschrieben werden, wobei die Peaklage auf 0.1 eV genau festgelegt ist.



**Abb. 5-14.** Normierte Anteile der PCs aus der FA für die Datenmatrix aus verketteten  $\text{Si}2s$ - und  $\text{Re}4f$ -Spektren des XPS-Tiefenprofils der Probe Sw2 (Abb. 5-4).

Mit Rücksicht auf die genannten Peaküberlagerungen stimmen die Anteilverläufe der FA nach Spektrenverkettung (Abb. 5-14) sehr gut mit dem Ergebnis für die Einzelregionen (Abb. 5-11) überein. Alle in den spektralen  $\text{Si}2s$ - $\text{Re}4f$ -Tiefenprofilaten enthaltenen Peaks werden extrahiert und sind aufgrund von Korrelationen zwischen  $\text{Si}2s$ - und  $\text{Re}4f$ -Spektren mit bestimmten Intensitätsverhältnissen in den PC-Spektren verbunden (Abb. 5-13). Nach der Normierung (R3) können die PC-Anteile daher als eine Art 'Phasenanteile' im Untersuchungsgebiet aufgefaßt werden, so daß die Abb. 5-14 einem 'Phasen'-Sputterzeit-Profil und mit Abb. 5-4 sogar einem 'Phasen'-Tiefenprofil des Schichtstapels Sw2 entspricht. Im Anhang 7.3. wird anhand eines definierten Falls (vorgegebene Basisspektren mit bekannten Anteilen an der Datenmatrix) gezeigt, daß diese Bewertung zumindest in erster Näherung berechtigt ist. Für die tatsächliche 'Phasen'-Zusammensetzung müßten vor der Ausführung von (R3) statt der Peakhöhen die Peakflächen der Abb. 5-13 mit Bezug zu den Element-PCs normiert und die PC-Anteile entsprechend korrigiert werden. Die Abweichungen vom Ergebnis

der Abb. 5-14 sind gering und liegen innerhalb der Ungenauigkeit der aus der abstrakten Rotation resultierenden Peakformen nebst zugehörigen PC-Anteilen. Deshalb wird an dieser Stelle auf die Peakflächennormierung verzichtet. Nachfolgend wird auf die Interpretation der 'Phasen' eingegangen.

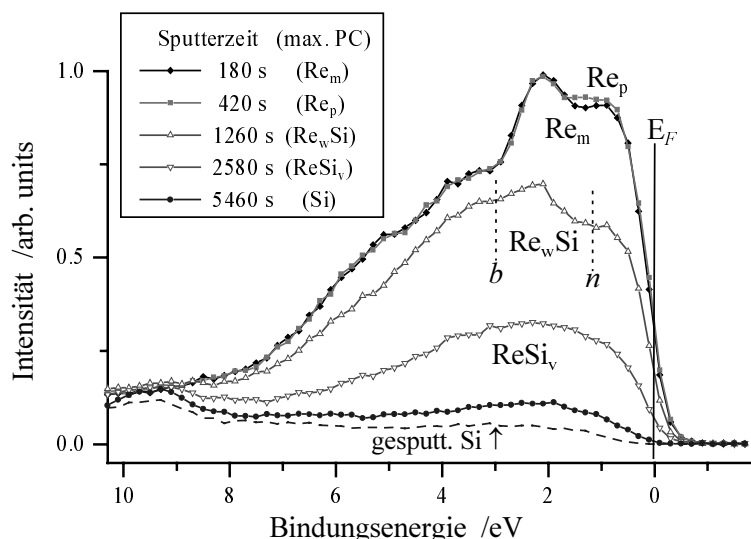
## Interpretation der FA-Ergebnisse mittels ergänzender Untersuchungen

### XPS-Valenzbandcharakteristik für ausgewählte Sputterzyklen

Die Rumpfniveaushiftungen der einzelnen Atome werden im wesentlichen durch das Verhalten der Valenzzustände bestimmt [Ege 87] (s. auch Kap. 3.2., 3.4.). Daher sollten XPS-Valenzbanduntersuchungen zum Verständnis der FA-Ergebnisse beitragen.

Zum XPS-Tiefenprofil des Schichtstapels Sw2 (Abb. 5-4) wurde die Valenzbandregion mitgemessen, allerdings wurde wegen der kleineren Wechselwirkungsquerschnitte mit der anregenden  $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung [Yeh 85] eine geringere Energieauflösung (Paßenergie 23 eV) als für die Rumpfniveauspektren angewendet.

Entsprechend den Wechselwirkungsquerschnitten für Photoionisation [Yeh 85],  $\text{Re5d} : \text{Re6s} : \text{Si2s} = 53 : 3 : 1$  bei  $\text{AlK}\alpha$ -Anregung, werden die XPS-Valenzbandspektren durch Re5d-Elektronen dominiert. Damit in Übereinstimmung sind die qualitativ gleichen Intensitäts-Sputterzeit-Verläufe von Valenzbandregion und Re4f-Spektren (Abb. 5-2). Die FA der Valenzbandspektren liefert demgemäß ähnliche Anteilverläufe der PCs wie die FA der Re4f-Spektren und kann deshalb auch in Verkettung mit den Rumpfniveauspektren ausgeführt werden [R1]. Im Detail weichen die PC-Spektren jedoch von den experimentellen Valenzbandspektren ab. Schwierigkeiten für eine FA der Valenzbandregion bestehen hinsichtlich des Untergrundabzugs sowie der höheren Strukturempfindlichkeit der Anordnung und Besetzung elektronischer Zustände, u. a. Abhängigkeit von der Anzahl und Anordnung nächster Nachbarn sowie von der Oberflächengeometrie [Cal 85]. Da nichtlineare Einflüsse zu vermuten sind, ist die unmittelbare Betrachtung der Ausgangsspektren ratsamer. In Abb. 5-15 sind entsprechend der Anteile der PCs im Sputterzeitverlauf für den Schichtstapel Sw2 (Abb. 5-14) ausgewählte Spektren ergänzt um das Valenzband von einem Si-Wafer dargestellt.



**Abb. 5-15.** Valenzbandmessungen zum XPS-Tiefenprofil des Schichtstapels Sw2 und von gesputtertem Silizium, entsprechend dem FA-Ergebnis in Abb. 5-14 sind Spektren zu maximalen Anteilen bestimmter PCs (siehe Legende) wiedergegeben. Die Markierungen *b* und *n* deuten die Aufspaltung der Re5d-Zustände in bindende bzw. nichtbindende Zustände an (siehe Text).

Mittels FA wurden zwei Re-PCs festgestellt (Abb. 5-13). Es ist vorstellbar, daß die in den Re-Schichten vorhandenen Nanokristallite (Kap. 5.1.1.) andere Photoemissionseigenschaften haben als *bulk*-Standards\* [Ege 87, Cit 83]. Die Abweichungen beruhen auf einer vom *bulk* abweichenden Valenzbandstruktur der obersten Atomlage [Cit 83] und sollten sich in den XPS-Valenzbandmessungen zeigen. Das Valenzbandspektrum zur PC Rem (Abb. 5-15) ist als repräsentativ für den *bulk*-Zustand anzusehen. Für das der PC Rep im Vergleich zu Rem zuzuordnende Valenzbandspektrum ist eine geringe Erhöhung der Besetzungsdichte nahe der Fermikante  $E_F$  zu erkennen. Dies ist nach [Cit 83] mit einer geringen negativen Rumpfniveaushift relativ zu  $E_F$  verbunden. In [Ege 87] wird argumentiert, daß das d-Valenzband einer Oberfläche (OF) aufgrund der Nachbarschaft von weniger Atomen schmaler gegenüber dem Metallvolumen (*bulk*) ist, so daß zur Angleichung der Fermienergie  $E_F$  zwischen Oberfläche und *bulk* ein Ladungstransfer geschehen muß. Im Fall von Re erhalten die Oberflächenatome eine negative Ladung relativ zum *bulk*, wodurch sich die Rumpfniveaus (insbesondere auch Re4f) zu kleineren Bindungsenergien verschieben. Rep wird somit von Re-Partikeln mit erhöhtem Oberflächenanteil relativ zum Volumen, den Re-Nanokristalliten, provoziert. Die PC-Anteile der PC Rep (Abb. 5-14) sagen folglich etwas über den Anteil von Re-Oberflächen an der Photoemission in Abhängigkeit von Anzahl und Größe von Re-Nanokristalliten im Sputterzeitverlauf aus (siehe unten).

Das Valenzband wird an den Schichtübergängen breiter und bei weiter abnehmendem Re-Gehalt wieder schmaler. Die Aufspaltung in eine Doppelpeakstruktur stimmt gut mit Literaturangaben über Siliziduntersuchungen [Azi 89, Cal 85] überein: nach den Ergebnissen von Bandstrukturrechnungen und der sogenannten Cooper-Spektroskopie\*\* an verschiedenen Siliziden bestimmen nichtbindende (Re-Re: Peak *n* in Abb. 5-15) und bindende (Re5d-Si3p: Peak *b* in Abb. 5-15) Re5d-Bänder die Valenzbandform. Die  $\text{Re}_w\text{Si}$  zuzuordnende Valenzbandform bietet somit einen deutlichen Hinweis auf Silizidbindungen (Abb. 5-15). Für das von Si-Anteilen überlagerte  $\text{ReSi}_v$  ist innerhalb der verwendeten Energieauflösung nur ein Valenzbandpeak zu erkennen. Die Verteilung der Si-Zustände im XPS-Valenzband kann nur für reine Si-Proben begutachtet werden. An sauberen kristallinen Si-Oberflächen würden sich infolge Oberflächenrekonstruktion atomare Überstrukturen bilden, die an typischen Valenzbandpeaks zu erkennen wären [Cal 85, Kil 96]. Aufgrund der beschußinduzierten Si-Amorphisierung [Nel 68] ist die Elektronenstruktur im Fall des Si-Spektrums (Abb. 5-15) durch die Si-Si-Nahordnung bestimmt und zeigt einen schwachen Si3p-Peak bei 3 eV. Von letzterem weicht das Valenzbandspektrum am Ende des XPS-Tiefenprofils bei nur 5 at.% Re deutlich ab.

Ohne Cooper-Spektroskopie bietet erst die Betrachtung von SiLVV-Augerübergängen die Möglichkeit, Si-Valenzzustände bei Re-Si-Nachbarschaft zu spektroskopieren. Die zum AES-Tiefenprofil des Schichtstapels Sw2 (s. nächstes Kap. 5.1.6.) gemessenen SiLVV-Augerelektronen sollten empfindlich auf Veränderungen der Valenzladungsverteilung um das betrachtete Si-Atom reagieren. In den AES-Messungen sind Peakverschiebungen zu kleineren kinetischen Energien und Peakverbreiterungen im Vergleich zum Spektrum des Si-Substrats zu erkennen (ohne Abb.). Theoretisch [Cal 85] führt die Silizidbildung zur Aufspaltung der Si3p-Zustände in bindende und antibindende\*\*\* Kombinationen mit den Metall,d-Valenzzuständen sowie zur Isolierung des Si3s-Bandes bei metallreichen Siliziden. Die Veränderungen der SiLVV-Peakform werden den entsprechenden Augerübergangskombinationen zugeschrieben [Ho 80]. Mit diesen Modellannahmen kann aus der Differenz von Spektren mit Re-Präsenz zum Spektrum des Si-Substrats eine Aufspaltung der Si3p-Zustände von 4 eV bestimmt werden (ohne

\* Als Re-Standards wurden eine 148 nm dicke Re-Schicht und ein massiver Re-Polykristall gemessen.

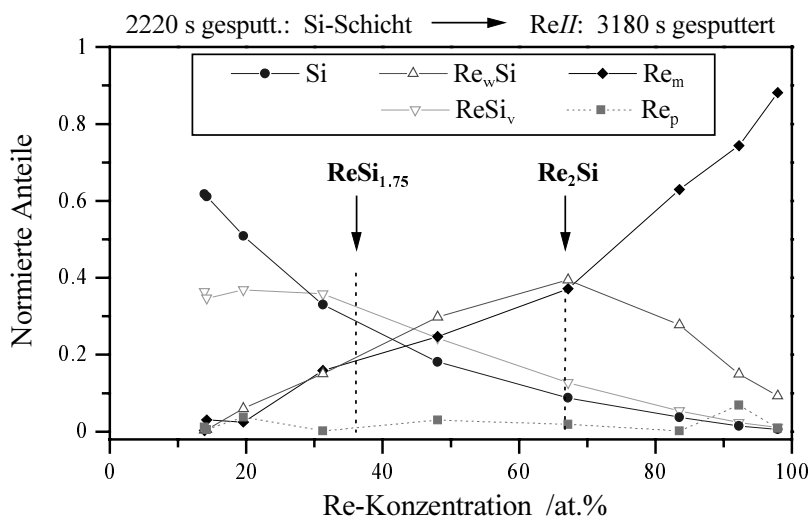
\*\* Ausnutzung des minimalen Wechselwirkungsquerschnitts für die Anregung von Metall-4d/5d-Zuständen zur Spektroskopie der Si-Valenzzustände mit Synchrotronstrahlung bei (130-180) eV [Cal 85].

\*\*\* Antibindende Si3p-Zustände sind lokalisiert nahe  $E_F$  und bei Silizidbildung unbesetzt oder schwach besetzt [Ho 80, Cal 85].

Abb.). Demnach existiert ein bindendes Si3p-Re5d-Band bei Re-Si-Nachbarschaft, Silizidbindungen sind vorhanden. Das bindende Si3p-Band scheint mit etwa 4 eV bei einer etwas größeren Bindungsenergie zentriert zu sein als der XPS-Valenzbandpeak *b* (Abb. 5-15). Die Übereinstimmung ist trotzdem recht gut, für genauere Analysen sind Zustandsdichten des ionisierten Si-Atoms zu berücksichtigen [Wei 95].

### Konzentrationsabhängigkeit der Anteile der PCs an den Re/Si-Grenzflächen

Bei Einbeziehung der TEM-Ergebnisse für die beschußmodifizierte Grenzfläche Si/ReII (Kap. 5.1.3.) fällt das konzentrierte Auftreten der PC  $\text{Re}_w\text{Si}$  und das Überwiegen gegenüber der PC  $\text{ReSi}_v$  speziell auch an dieser Grenzfläche auf (Abb. 5-14). Daher ist ein Zusammenhang von  $\text{Re}_w\text{Si}$  mit dem rheniumreichen Silizid  $\text{Re}_2\text{Si}$  zu vermuten. In Abb. 5-16 sind die normierten Anteile der PCs aus Abb. 5-14 für den Schichtübergang Si/ReII in Abhängigkeit von der Re-Konzentration des XPS-Tiefenprofils (Abb. 5-4b) dargestellt.



**Abb. 5-16.** Normierte Anteile der PCs der FA (Abb. 5-14) für den Schichtübergang Si/ReII in Abhängigkeit von der Re-Konzentration des Sw2-Tiefenprofils (Abb. 5-4b). Zu beachten ist die Korrelation der maximalen Anteile der PCs  $\text{Re}_w\text{Si}$  und  $\text{ReSi}_v$  mit den stöchiometrischen Konzentrationen der Gleichgewichtsphasen  $\text{Re}_2\text{Si}$  bzw.  $\text{ReSi}_{1.75}$  des binären Re-Si-Phasendiagramms (Abb. 4-1).

Die Grenzflächenkomponente  $\text{Re}_w\text{Si}$  (Dreieck nach oben) hat ihren maximalen Anteil etwa bei der Stöchiometrie des rheniumreichen Silizids  $\text{Re}_2\text{Si}$  des Re-Si-Phasendiagramms (Abb. 4-1). Dies ist ein weiterer Hinweis, daß die mittels TEM nachgewiesene  $\text{Re}_2\text{Si}$ -Silizidbildung durch die Anteile von  $\text{Re}_w\text{Si}$  wiedergegeben wird. Die  $\text{Re}_w\text{Si}$ -Spektren stehen demnach für die Photoemission von  $\text{Re}_2\text{Si}$ -Siliziden oder zumindest silizidähnlichen  $\text{Re}_2\text{Si}$ -Atomanordnungen. Darüber hinaus gilt die genannte Anteil-Stöchiometrie-Beziehung auch für die beiden Re/Si-Schichtübergänge (ohne Abb.) und läßt darauf schließen, daß nach dem Ionenbeschuß unabhängig von der ursprünglichen Schichtreihenfolge homogen zusammengesetzte Bereiche im Nanometerbereich gemessen wurden. Da gleichzeitig eine siliziumreiche Komponente, die PC  $\text{ReSi}_v$ , auftritt, ist zu folgern, daß die genannten Bereiche nicht nur über, sondern auch nebeneinander vorliegen. In diesem Fall ist im Zusammenhang mit den TEM-Ergebnissen  $\text{ReSi}_v$  der Disilizidbildung zuzuordnen. In der Si/Re-Grenzflächenregion von etwa 9 nm Dicke (Abb. 5-3) wird ein nanokristallines Silizidgemisch gemessen, wobei der  $\text{Re}_2\text{Si}$ -Anteil dominiert und die Re-Konzentrationsangaben (Abb. 5-4, 5-16) einer Mittelung entsprechen. Die Anteile für  $\text{ReSi}_v$  (Dreieck nach unten in Abb. 5-16) werden etwa bei der

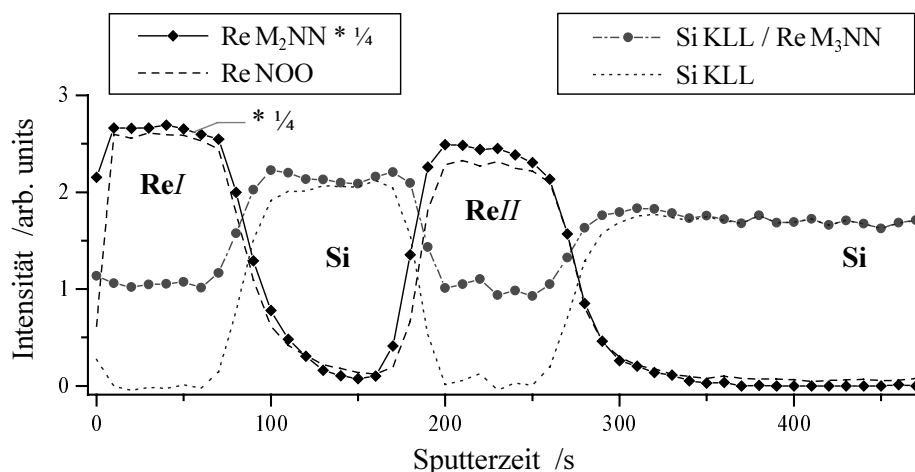
stöchiometrischen Konzentration des Disilizids  $\text{ReSi}_{1.75}$  maximal und bleiben für kleinere Re-Konzentrationen bestehen, während die Anteile von Re und  $\text{Re}_w\text{Si}$  auf Null zurückgehen. Alles noch verfügbare Re wird an Si gebunden, so daß in den Si-Bereichen des Tiefenprofils das Disilizid bestimmend ist, wie es nach thermodynamischen Argumenten zu erwarten ist (Kap. 5.1.4.). Entsprechend der Tiefenprofilanalyse (Kap. 5.1.2.) wird damit die Sputterrate erhöht, indem beim Abtrag von einem Re-Atom etwa zwei Si-Atome mitgesputtert werden.

*Kim et al.* [Kim 93] untersuchten epitaktische ' $\text{ReSi}_2$ '-Filme ( $\sim 150$  nm) auf Si(100)-Substraten unter 300keV- $\text{Si}^+$ - und 380keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß. Die einphasigen Silizidfilme wurden mit zunehmender Ionenfluenz amorphisiert. Diese Anmerkungen sollen andeuten, daß der bisher berichteten Silizidbildung beschußinduzierte Störungen gegenüberstehen. Abnehmende Anteile der mit Kristalliten bzw. der Silizidbildung in Verbindung gebrachten PCs  $\text{Re}_p$ ,  $\text{Re}_w\text{Si}$ ,  $\text{ReSi}_v$  mit der Sputterzeit (Abb. 5-14) bestätigen, daß ein ionenfluenzabhängiger Amorphisierungsprozeß im Sputterverlauf beteiligt ist. Insbesondere ist der  $\text{Re}_p$ -Anteil in der zweiten Re-Schicht *ReII* geringer als in *ReI* (Abb. 5-11c, 5-14). Folglich sind weniger Re-Nanokristallite vorhanden. Wahrscheinlich wurden wegen der gegenüber *ReI* höheren Ionenfluenz und der damit verbundenen Defekterzeugung in *ReII* bereits eine größere Anzahl der Nanokristallite mit dem Ionenbeschuß vor der XPS-Messung zerstört. Beim Sputtern der Re-Deckschicht *ReI* werden demgegenüber die Re-Kristallite zunächst nur wenig modifiziert, aber verkleinert und verursachen damit hohe Anteile der PC  $\text{Re}_p$ . Später führt die (erhöhte) Beschußmodifizierung offensichtlich nicht einfach zu kleineren Kristalliten in den Re-Schichten, vielmehr scheinen Rekristallisationsprozesse beim Abklingen der Stoßkaskade größere zusammenhängende kristalline Bereiche zu ergeben, die entsprechend der PC  $\text{Re}_m$  die Photoemissionseigenschaften eines polykristallinen *bulk*-Materials aufweisen.

### 5.1.6. AES-Tiefenprofil und Faktoranalyse

Traditionell wird die FA in der AES-Tiefenprofilanalyse eingesetzt (Kap. 3.3.). Die Untersuchungen an der Re/Si/Re-Modellprobe zielen auf einen Vergleich mit der FA am XPS-Tiefenprofil sowie auf zusätzliche Informationen zur Sputtermodifizierung.

Zur Aufnahme von AES-Tiefenprofilen wurde ein 3keV- $\text{Ar}^+$ -Feinstrahl verwendet, und die Probe rotierte während des Sputterns. Die Intensitäts-Sputterzeit-Verläufe der Si- und Re-Augerpeaks der beiden Schichtstapel gleichen denen der Rumpfniveaueaks (Abb. 5-2a, b). Exemplarisch ist dies in Abb. 5-17 für den Schichtstapel Sw2 dargestellt.

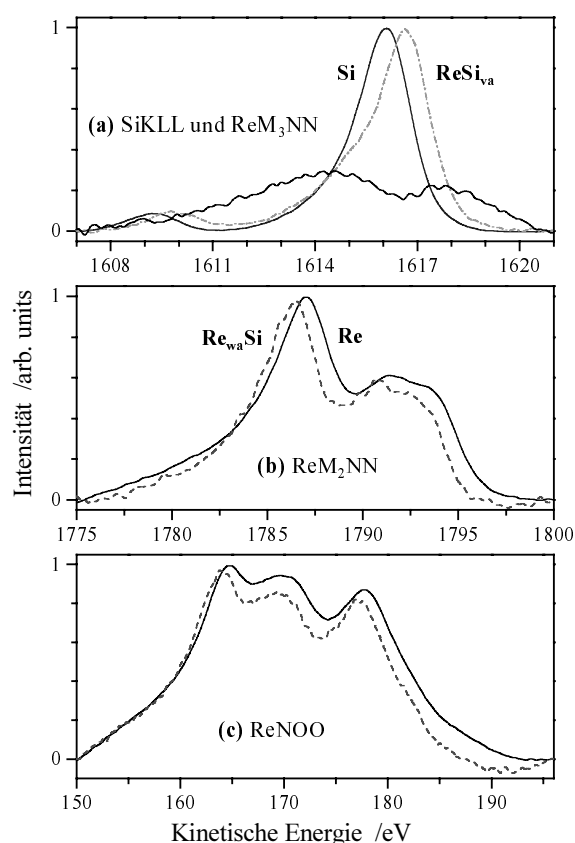


**Abb. 5-17.** Intensitäts-Sputterzeit-Verläufe aus AES-Messungen am Schichtstapel Sw2, die SiKLL-Intensitäten wurden berechnet (siehe Text).

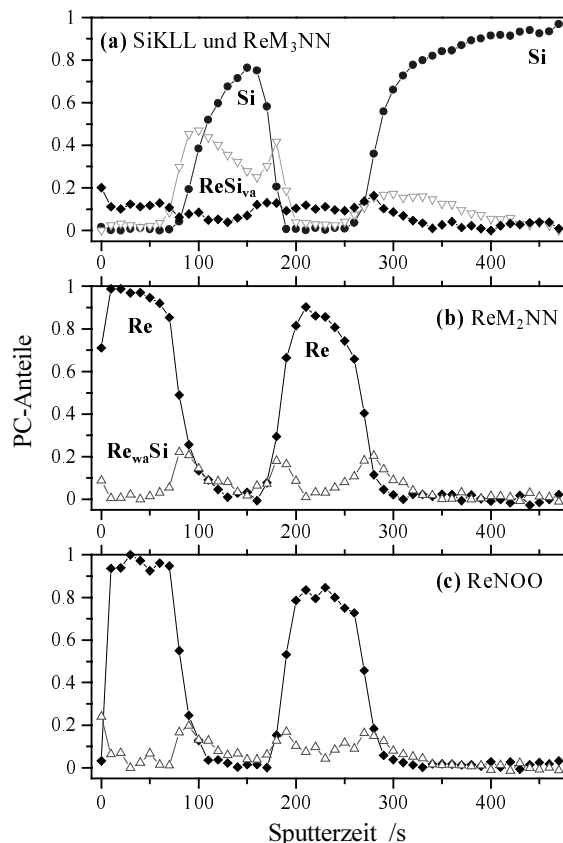
Der Re-Anteil wird nicht Null beim Durchgang durch die Si-Zwischenschicht. Die Schichtübergänge der AES-Messungen zeigen die bekannte Asymmetrie, sind jedoch etwas schärfer als in den XPS-Messungen (Abb. 5-2b). Hierfür sollte hauptsächlich die Probenrotation verantwortlich sein, ein ungerichteter Ionenbeschuss bewirkt geringere sputterinduzierte Rauigkeiten\*. Beim Durchgang durch die Si-Zwischenschicht wird bereits ein Plateau im Si-Signal ausgebildet. Das SiKLL-Signal wird allerdings vom  $\text{ReM}_3\text{NN}$ -Signal überlagert, d. h. die Schichtübergänge sind am 'Si'-Signal nicht bei 50%-Signalintensität ablesbar, und die Si-Schicht wird scheinbar verbreitert. Der SiKLL-Verlauf (gepunktet) wurde mit der Subtraktion des  $\text{ReM}_3\text{NN}$ -Signals unter Annahme eines konstanten Verhältnisses für  $\text{ReM}_2\text{NN}/\text{ReM}_3\text{NN}$  erhalten.

### Faktoranalyse nach Vorbehandlung der AES-Spektren

Verschiedene Behandlungen des elektronischen Untergrunds vor der FA von Auger-Spektren wurden in [Koo 94] untersucht. Das Differenzieren der Auger-Spektren vor der FA erwies sich dabei ebenso wie in [Bau 96] als unsicher, denn es kann die Anzahl der signifikanten Hauptkomponenten erhöhen. Deshalb wurde in [Koo 94] die Empfehlung gegeben, die direkten Spektren mit der FA auszuwerten. Die FA zum AES-Sputterprofil (Abb. 5-17) wird entsprechend der Vorgehensweise zur FA der XPS-Spektren durchgeführt. Nach Abzug eines linearen Untergrunds und Normierung bzgl. des absoluten Intensitätsmaximums wurden die (undifferenzierten) Auger-Spektren der FA unterzogen.



**Abb. 5-18.** PCs der FA der SiKLL- (a),  $\text{ReM}_2\text{NN}$ - (b) und  $\text{ReNOO}$ - (c) Spektren des AES-Tiefenprofils der Probe Sw2.



**Abb. 5-19.** Anteile der PCs der Abb. 5-18 an den SiKLL- (a),  $\text{ReM}_2\text{NN}$ - (b) und  $\text{ReNOO}$ -Spektren (c) des AES-Tiefenprofils der Probe Sw2.

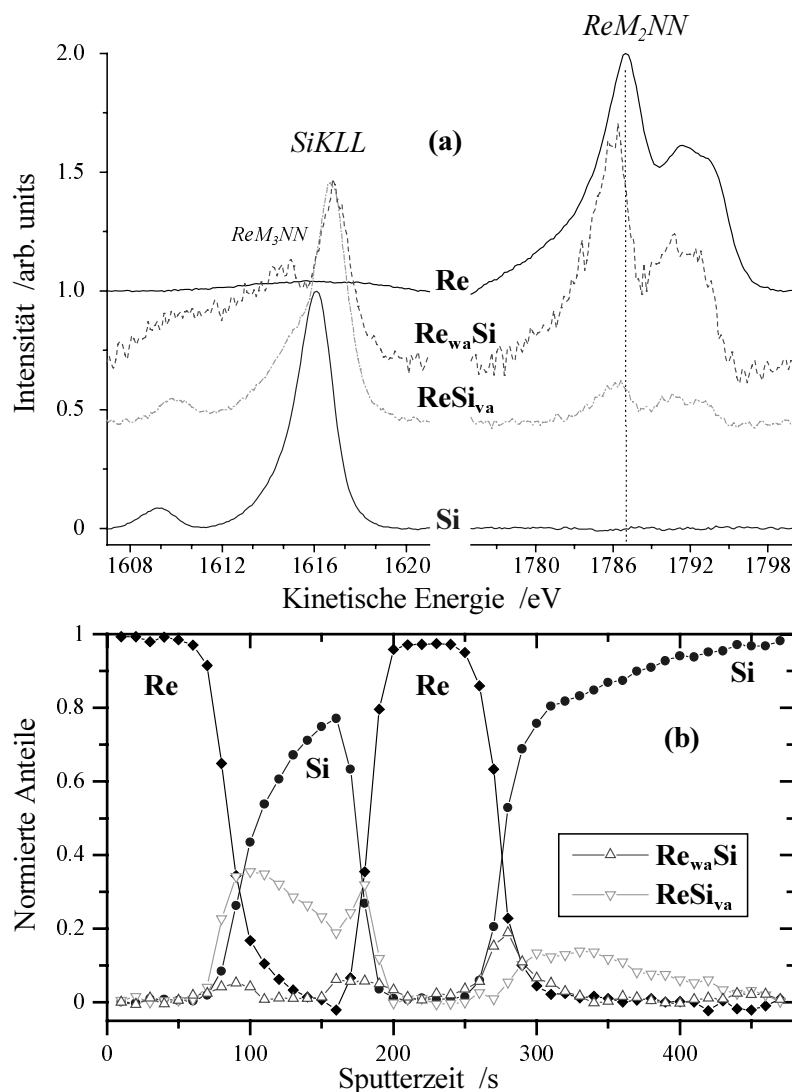
\* Eine annähernde Oberflächenglättung ist bei streifendem Ioneneinfall und Probenrotation möglich [Rei 95], dann sind noch schärfere Schichtübergänge zu erwarten [Bar 92].

Für die SiKLL-Spektren ergeben sich drei Hauptkomponenten (PCs), die Spektren der Re-Augerübergänge  $\text{ReM}_{2\text{NN}}$  und  $\text{ReNOO}$  sind mit zwei PCs zu beschreiben (Abb. 5-18). Der Vergleich der Verläufe der PC-Anteile (Abb. 5-19) mit den Intensitätsverläufen (Abb. 5-17) über der Sputterzeit ergibt als Deutung der PCs jeweils eine Re-Si-Komponente, eine reinelementige PC (Si bzw. Re) und für die SiKLL-Spektren eine zusätzliche Komponente aufgrund der Überlagerung des  $\text{ReM}_{3\text{NN}}$ -Signals (Karos in Abb. 5-19a mit erhöhten Anteile in den Re-Abschnitten des Sputterprofils). Die Skalierung dieses zusätzlichen FA-Spektrums wurde willkürlich gewählt, um die Peakform zu zeigen. Nach Abb. 5-17 sollte die Peakfläche des  $\text{ReM}_{3\text{NN}}$ -Signals etwa halb so groß wie die des SiKLL-Signals vom PC Si sein. Eine weitere Re-Si-Komponente aufgrund der Veränderung des  $\text{ReM}_{3\text{NN}}$ -Signals ist nicht eindeutig bestimmbar. Die Oberflächenoxidation hat im Vergleich zu den XPS-Messungen (Abb. 5-9) einen geringeren Einfluß auf die Peakformen der AES-Spektren, die nächste zu berücksichtigende Hauptkomponente erfaßt diesen Einfluß, sie ist jedoch bereits stark verrauscht und daher für die Spektrenreproduktion unbedeutend. Die Peaks der Re-Si-PCs sind gegenüber dem SiKLL-Peak von Si zu größeren kinetischen Energien bzw. gegenüber den Peaks der Re-Augerübergänge der PC Re zu kleineren kinetischen Energien verschoben (Abb. 5-18). Die positive SiKLL-Peakverschiebung von  $\text{ReSi}_{\text{va}}$  gegenüber Si wird allgemein als Indikator für Silizidbindungen angesehen [Azi 89, Reu 96], die beschußinduzierte Silizidbildung zeigt sich somit auch in den Augerspektren. Die PC-Anteile (Abb. 5-19) der Re-Si-Komponenten sind wie bei der XPS-FA (Abb. 5-11) für das Si-Signal in der gesamten Si-Zwischenschicht und weit in das Si-Substrat hinein signifikant, wohingegen sie sich für die Re-Signale an den Re/Si-Schichtübergängen konzentrieren. Demnach liegen zwei unterschiedliche Re-Si-PCs vor, die wie im Fall der XPS-FA in den einzelnen Energieregionen nicht simultan extrahiert werden können. Das Verhalten der Anteile der PC  $\text{Re}_{\text{wa}}\text{Si}$  (Abb. 5-19b) weicht von dem der PC  $\text{Re}_{\text{w}}\text{Si}$  der FA zum XPS-Tiefenprofil (Abb. 5-11c) insofern ab, daß für alle Grenzflächen etwa gleiche und niedrige maximale PC-Anteile bestimmt werden. Falls die beiden PCs dieselbe Silizidbildung beschreiben, so wird diese infolge Probenrotation herabgesetzt\*, und es besteht ein Zusammenhang zwischen der Bildung des Grenzflächensilizids und dem Abtrag der Re-Kristallite. Wegen der ionenfluenzabhängigen Störung der Kristallite nehmen die  $\text{Re}_{\text{w}}\text{Si}$ -Anteile im XPS-Sputterverlauf ab und erreichen an der Grenzfläche zum Substrat etwa den Anteil von  $\text{Re}_{\text{wa}}\text{Si}$  des AES-Sputterprofils (Abb. 5-11c, 5-19b). Mit der Messung von Schichtstapeln aus mehr als drei Einzelschichten wäre zu prüfen, ob sich, wie der Vergleich andeutet, ein Sättigungsverhalten für die Silizidbildung an den Re/Si-Grenzflächen einstellt. Für  $\text{Re}_{\text{wa}}\text{Si}$  sind bei Beachtung der unterschiedlichen kinetischen Energien von  $\text{ReNOO}$ - und  $\text{ReM}_{2\text{NN}}$ -Elektronen ( $10 \times \text{ReNOO}$ ) zusätzliche Aussagen möglich. Aus dem Vergleich der Abb. 5-19b und 5-19c ist zu erkennen, daß für die FA der  $\text{ReNOO}$ -Spektren schärfere Übergänge der PC Re erhalten werden, während für die FA der  $\text{ReM}_{2\text{NN}}$ -Spektren die PC  $\text{Re}_{\text{wa}}\text{Si}$  etwas stärker auf die Grenzflächen konzentriert ist. Mit den  $\text{ReM}_{2\text{NN}}$ -Elektronen wird die Probenstruktur bis in wenige Nanometer Tiefe und speziell die Silizidbildung spektroskopiert. Die  $\text{ReNOO}$ -Elektronen werden hauptsächlich von den zum Oberflächenabtrag beitragenden obersten Atomlagen emittiert und erlauben daher Aussagen zum Abtragverhalten von Re-Atomen mit Silizidbindung gegenüber Re-Atomen mit metallischer Bindung zu Re-Nachbarn. Die Anteile der PC  $\text{Re}_{\text{wa}}\text{Si}$  werden weder im Si-Zwischenschichtbereich noch im Abschnitt der zweiten Re-Schicht  $\text{Re//Null}$ , dagegen wird die Re/Si/Re-Schichtstapelstruktur durch die Anteile der PC Re sehr gut widerspiegelt (Abb. 5-19c). Folglich sind Re-Atome mit Silizidbindung schwerer von der Oberfläche zu sputtern als Re-Atome mit Re-Nachbarschaft. Insbesondere die Überlagerung von SiKLL und  $\text{ReM}_{3\text{NN}}$  läßt eine AES-FA gekoppelt mit den Spektren des energetisch benachbarten  $\text{ReM}_{2\text{NN}}$  zur besseren Identifizierung von Re-Si-

\* Die anderen Parameter für den Ionenbeschuß (z. B. Energie, Winkel, Vakuum) sind denen zum XPS-Tiefenprofil ähnlich



Hauptkomponenten sinnvoll erscheinen. Die Spektren der ungesputterten Oberfläche werden wegen des Kontaminationseinflusses nicht berücksichtigt. Die FA ergibt zwei Re-Si-Hauptkomponenten mit unterschiedlichem Re/Si-Intensitätsverhältnis und höherem Rauschanteil im Vergleich mit den Element-PCs (Abb. 5-20). Die relativ zum PC Si positiv verschobenen SiKLL-Signale der Re-Si-PCs sind neben dem mit dem Re-Gehalt zunehmenden  $ReM_3NN$ -Signal eindeutig feststellbar. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit sind die SiKLL-Peaklagen von  $ReSi_{va}$  und  $Re_{wa}Si$  gleich. Die SiKLL-Peakverschiebung beträgt +0.7 eV gegenüber dem elementaren, n-leitenden Si, was typisch für Silizidbindungen ist [Reu 96]. Demgegenüber sind die  $ReM_2NN$ -Peaks der Re-Si-PCs negativ zum metallischen Re verschoben. Die Verläufe der nach Gleichung (R3) normierten PC-Anteile von  $ReSi_v$  (Abb. 5-14) und  $ReSi_{va}$  (Abb. 5-20) stimmen gut überein, dagegen unterscheiden sich die normierten Anteile der Grenzflächenkomponente  $Re_wSi$  bzw.  $Re_{wa}Si$  im XPS- bzw. AES-Tiefenprofil. Erst die Grenzfläche zum Substrat wird von der rheniumreichen PC  $Re_{wa}Si$  dominiert.



**Abb. 5-20.** FA-Ergebnisse für die Datenmatrix aus verketteten Augerspektren des AES-Sputterprofils der Probe Sw2 (Abb. 5-17): **(a)** PC-Spektren, **(b)** Normierte Anteile der PCs über der Sputterzeit.

Die Probenrotation während des Ionenbeschusses scheint, wie oben diskutiert, für die Bildung des rheniumreichen Silizids einen signifikanten Einfluß zu haben. Andererseits wird bei der Betrachtung der PC-Spektren der AES-FA klar, daß gerade in der PC  $Re_{wa}Si$  eine relativ hohe Unsicherheit steckt in bezug auf den Rauschanteil und die Überlagerung mit dem variablen

ReM<sub>3</sub>NN-Signal (Abb. 5-20a). Die Re-Si-PCs sind eindeutiger in den XPS-Spektren voneinander zu unterscheiden. Zur Klärung des Problems wäre daher ein XPS-Tiefenprofil des Schichtstapels Sw2 mit Probenrotation zu messen. Dieses Experiment konnte in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

#### 5.1.7. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

An einem Modellsystem mit Re/Si/Re-Dreilagenschichtungen wurden Untersuchungen des Tiefenprofils und der Mikrostruktur sowie zur elektronischen Struktur durchgeführt. In Tiefenprofilmessungen mit Sputterabtrag werden die scharfen Re/Si-Schichtübergänge verbreitert, dies geschieht stärker für Übergänge vom Re in Si als vom Si in Re. Mit einer T-DYN-Simulation [Bie 91, TDY 91] des XPS-Tiefenprofils konnte gezeigt werden, daß die besagten Verbreiterungen der Schichtübergänge nicht allein auf die endliche Austrittstiefe der spektroskopischen Methode sowie auf Vorzugseffekte im atomaren Mixing (Rückstoßimplantation von Re) und im Sputterabtrag (Vorzugssputtern von Si) zurückzuführen sind. Als Hauptursachen wurden die sputterinduzierte Rauigkeit beim Abtrag der polykristallinen Re-Schichten sowie die beschußinduzierte Silizidbildung gefunden. Letztere erhöht die Sputterrate in den Si-Bereichen des Re/Si/Re/Si-Tiefenprofils und konnte nach gezielter Beschußmodifizierung der Si/Re-Grenzfläche in TEM-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden.

Die beschußinduzierte Rheniumsilizidbildung weicht von der durch Wärmebehandlung erzielbaren ab. Die Keimbildung für die Silizidbildung wird im wesentlichen durch eine hypothetische Grenzflächenzusammensetzung bestimmt, die wiederum durch kinetische Prozesse wie das atomare Mixing oder die thermische Diffusion beeinflusst wird. Für das System Re-Si führen Sputter- und beschußinduzierte Mixingprozesse zur Anreicherung von Re und zur Re<sub>2</sub>Si-Keimbildung, wohingegen thermische Prozesse zum ReSi<sub>1.75</sub>-Wachstum führen und demzufolge die Si-Atome im Materialtransport zur Grenzfläche begünstigen. Diese gegenläufigen Prozesse sind zu beachten in Tiefenprofilstudien von Me/Si-Grenzflächenreaktionen wie in [Zal 94].

Nanopartikel und Silizidbildungen haben zudem Auswirkungen auf die elektronische Struktur, Rumpf- und Valenzzustände, im XPS- und AES-Tiefenprofilverlauf. Mittels Faktoranalyse (FA) der XPS- sowie der AES-Spektren werden beschußinduzierte Re-Si-Zustände nachgewiesen. Eine rheniumreiche Grenzflächenkomponente und ein auf einer Disilizidbindung beruhender Elektronenzustand werden als spektrale Hauptkomponenten (PCs) extrahiert. Die spektralen Unterschiede dieser PCs sind eindeutig für die FA der XPS-Messungen. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Mikrostrukturuntersuchungen sowie der Charakterisierung der Valenzbandstruktur können diese PCs als repräsentativ für im Untersuchungsgebiet vorliegende Silizidphasen angesehen werden. Die normierten Anteile der PCs aus der FA der verketteten Spektren entsprechen in erster Näherung Phasenanteilen (s. auch Anhang 7.3.) im Sputterzeitverlauf. Damit kann im Fall des Re/Si/Re-Modellsystems mit der FA vom XPS-Konzentrations- zum Phasen-Tiefenprofil übergegangen und die beschußinduzierte Silizidbildung mit der Sputtertiefe quantifiziert werden. Im Fall der AES-Messungen sind die Peaklagenunterschiede der Re-Si-PCs geringfügig und die PC-Spektren weisen einen hohen Rauschanteil auf. Dementsprechend sind Aussagen zu den Anteilen der Re-Si-PCs im AES-Tiefenprofilverlauf unsicherer als für die FA zum XPS-Tiefenprofil.

Die Möglichkeiten der FA wurden erweitert durch die Einführung der Spektrenverkettung. Durch Spektrenverkettung energetisch benachbarter Rumpfniveauregionen lassen sich spektrale Zusammenhänge deutlicher zeigen und zudem verborgene Peaks extrahieren. Dies ist ein Fortschritt gegenüber der FA energetischer Einzelregionen, die jeweils nur ein Teilbild zur Interpretation der Re-Si-Elektronenstruktur liefern. Außerdem wurde der elektronische

Untergrund in den XPS-Spektren mittels FA untersucht. Ein im Tiefenprofilverlauf variabler Elektronenuntergrund ist vor der FA zu entfernen. Allgemein vermindert der inelastische Untergrund den Einfluß der Peaksignale in den PCs, die PC-Anteile werden durch den Peak und die Untergrundhöhe bestimmt. Bei großer Untergrundvariation kann sogar eine reine Untergrundkomponente, eine PC ohne Peak, extrahiert werden, die wiederum als wichtiger Hinweis für einen korrekten Untergrundabzug anzusehen ist.

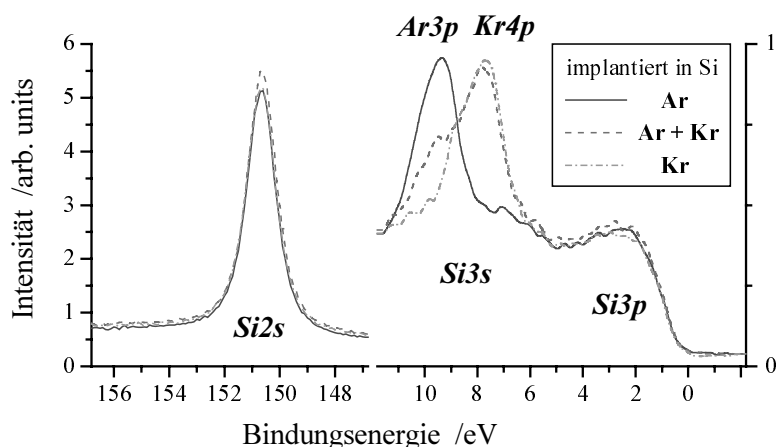
Für die in dieser Arbeit im folgenden zu betrachtenden  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Mischschichten muß, mit Rücksicht auf die oben genannten beschußinduzierten Prozesse, insbesondere die Silizidbildung an den Grenzflächen des Modellsystems, versucht werden, die Beschußmodifizierung möglichst gering zu halten. Hierzu sind vom Standardionenbeschuß abweichende Ionenstrahlparameter in ihren Auswirkungen zu testen.

## 5.2. Edelgasionenbearbeitung von Si und $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten (Me = Re, Ir, Fe)

Für Untersuchungen zur Auswirkung verschiedener Ionenstrahlparameter wurden ein Si-Wafer sowie mittels Magnetronputtern hergestellte  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (s. Kap. 4.2.) mit annähernd Disilizidzusammensetzung\* ausgewählt. Die  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichtzusammensetzung wurde für die zu betrachtenden Einzelproben mittels RBS-Analyse bestimmt zu  $x(\text{Re}) = 0.33$  und  $x(\text{Ir}) = 0.36$  bzw. mittels WDX-Analyse ermittelt zu  $x(\text{Fe}) = 0.32$ , wobei die absoluten Fehler der x-Werte kleiner als 0.01 sind. Die Schichtdicken betrugen laut mechanischen Tastschnittmessungen für die  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht  $(125 \pm 5)$  nm, für die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht  $(210 \pm 5)$  nm und für die  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht  $(160 \pm 5)$  nm.

### 5.2.1. Implantation von Ar und Kr in Silizium

Zur Untersuchung des Einflusses implantierter Edelgasatome auf die Elektronenspektren von Si wurde ein Si-Wafer sowohl mit  $\text{Ar}^+$ - als auch mit  $\text{Kr}^+$ -Ionen von 3.5 keV Energie beschossen. Insbesondere im Valenzbandspektrum sind Überlagerungen der Elektronen von Si-Bändern mit den atomaren Niveaus der isolierten Edelgasatome zu erwarten.



**Abb. 5-21.** Si2s-Rumpfniveau- und Valenzbandspektren eines Si-Wafers nach 3.5-keV-Edelgasionenbeschuß: Implantation von Ar und von Kr in die Ausgangsprobe sowie von Kr ins argonimplantierte Untersuchungsgebiet.

Zunächst wurde das Untersuchungsgebiet sauber gesputtert, im Sputtergleichgewicht lagen 5.2 at.% Ar vor. Anschließend wurden beim  $\text{Kr}^+$ -Ionenbeschuß 2.5 at.% Kr implantiert und der Ar-Gehalt auf 1 at.% vermindert. An einer neuen Stelle des Si-Wafers wurde mit  $\text{Kr}^+$ -Beschuß bis zum Sputtergleichgewicht gesputtert und eine Konzentration von 3.3 at.% Kr erreicht. Während die Peaklagen der Si-Rumpfniveaus unabhängig von den implantierten Edelgasatomen sind, zeigen die Valenzbandspektren eine Abhängigkeit von der Edelgasart und -konzentration (Abb. 5-21). Das Si3p-Band und damit die Valenzbandkante wird nicht beeinflusst, das Si3s-Band wird

\* Anstelle der Bezeichnung  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$  mit  $(1-x)/x \approx 2$  für die Gesamtheit der Me-Si-Schichten mit nahezu Disilizidzusammensetzung wird in diesem Kapitel die Kurzform  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten benutzt.

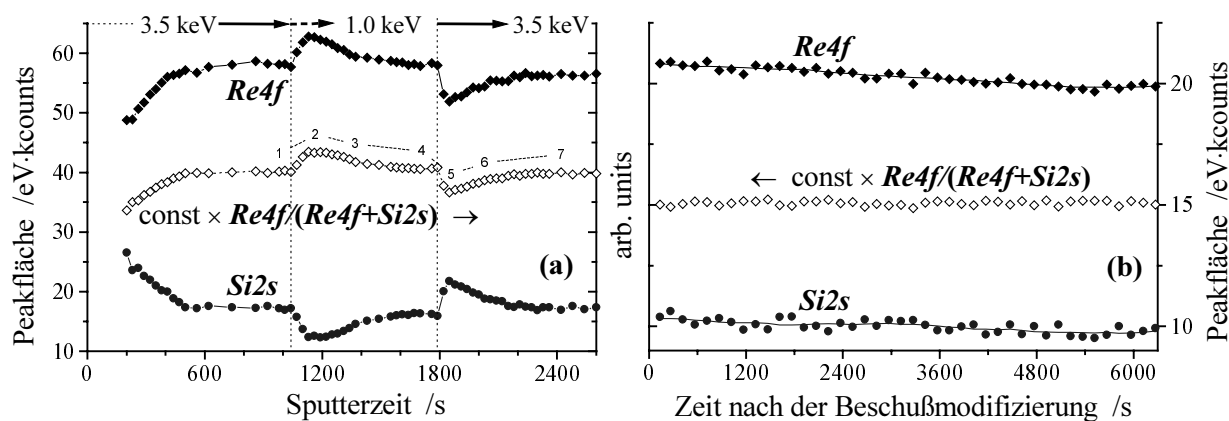
jedoch durch Ar3p- ( $E_B = 9.4$  eV) und Kr4p-Peaks ( $E_B = 7.7$  eV) überlagert. Nach den Peaklagen der Edelgasniveaus ist Argon als Sputtergas für Valenzbanduntersuchungen an sputtergesäuberten Metall-Silizium-Schichten zu bevorzugen. Durch die Variation der Edelgasionenart ist zu erkennen, daß das Si3s-Band von Silizium bei etwa 9 eV Bindungsenergie zentriert ist.

### 5.2.2. XPS-Sputterprofile mit Variation der Primärionenenergie (3.5/1.0/3.5 keV) und verschiedenen Edelgasionen ( $\text{Ar}^+$ , $\text{Kr}^+$ , $\text{Ne}^+$ )

#### Intensitäts-Zeit-Verläufe zur $\text{Ar}^+$ -Ionenbearbeitung von $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$

In Abb. 5-22a ist ein Sputterprofil der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht mit abschnittsweisem Wechsel der Primärionenenergie dargestellt. Der  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß führt zur Erhöhung des Re4f-Signals bei gleichzeitiger Abnahme des Si2s-Signals vom Untersuchungsgebiet. Das in Abb. 5-22 angegebene Intensitätsverhältnis (offene Symbole) ist nach Gleichung (S6) ein Maß für die Re-Konzentration. Aus Abb. 5-22a sind folgende Details ersichtlich:

- (i) 3.5keV-Ionenbeschuß führt zur Erhöhung der Re-Konzentration im Untersuchungsgebiet, nach etwa 10 min Sputterzeit (entspricht Ionenfluenz von  $4 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ , Sputterabtrag beträgt etwa 10 nm) wird ein Sputtergleichgewicht erreicht
- (ii) 1.0keV-Ionenbeschuß führt zunächst zur weiteren Re-Anreicherung, nach Erreichen eines Intensitätsmaximums sinkt der Re-Gehalt etwas ab, er bleibt jedoch über dem durch 3.5keV-Ionenbeschuß erreichten Re-Gehalt
- (iii) 3.5keV-Ionenbeschuß des ionenprozessierten Gebiets führt nach einem Sprung der Re4f-/Si2s-Intensitäten (Re-Gehalt nimmt relativ abrupt ab im Vergleich zum Beginn von Abschnitt (ii)) wieder zu den früheren Konzentrationsverhältnissen des 3.5keV-Sputtergleichgewichts zurück.



**Abb. 5-22.** Intensitäts-Zeit-Verläufe von XPS-Messungen an der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht:

- (a)  $\text{Ar}^+$ -Ionenbearbeitung mit Wechsel der Primärionenenergie von 3.5 keV auf 1.0 keV und zurück, (b) Stabilität des beschußmodifizierten Oberflächenbereiches (Ende a) bei  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa. Die Variation des Intensitätsverhältnisses (offene Symbole) ist ein Maß für die Veränderung der Re-Konzentration im Zeitverlauf. Die Ziffern in (a) markieren Wertepaare einer Wiederholungsmessung mit ergänzenden Untersuchungen der *altered layer* (s. nächster Abschnitt), die Re4f/Si2s-Intensitätsverhältnisse wurden reproduziert.

Die rheniumangereicherte Schicht wurde nach dem Sputterprofil (Abb. 5-22a) unter unveränderten Vakuumbedingungen, aber mit kürzeren XPS-Meßzeitintervallen ohne Sputter-

abtrag weitergemessen (Abb. 5-22b). Es sind selbst 100 min nach der Beschußmodifizierung noch keine Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse festzustellen, d. h. denkbare Sekundärprozesse wie die Segregation eines Elements aufgrund der veränderten Target-Struktur [Kel 85] spielen im Rahmen obiger XPS-Meßzeit keine Rolle. Die *altered layer* wird durch die Bedingungen während des Ionenbeschusses (Sputtergleichgewicht) festgelegt und ist anschließend über die Meßzeit für die XPS-Untersuchungen stabil. Die Abnahme der Re4f- und der Si2s-Intensitäten in Abb. 5-22b geschieht durch Sauerstoffadsorption im Meßgebiet. 110 min nach dem letzten Sputtern wurden 5 at.% Sauerstoff im Untersuchungsgebiet bestimmt. Diese Sauerstoffanlagerung führt zu einer positiven Peakverschiebung  $\Delta E_B = +0.05$  eV sowohl für Si2s- als auch für die Re4f-Peaks, was wichtig ist für die Untersuchungen im Kapitel 5.3.

### Modellvorstellungen zur Bildung der *altered layer* und Analyse mit QUASES

Bei der Interpretation des Sputterexperiments der Abb. 5-22a ist die Bildung der *altered layer* zu berücksichtigen. Dies wird klar, wenn die XPS-Informationstiefe beachtet wird (s. Kap. 3.1.). Sie beträgt etwa 4 nm für die im Sputterexperiment detektierten Si2s- und die Re4f-Elektronen. Weiterhin läßt sich einbeziehen, daß die mittlere Ioneneindringtiefe mit der Verringerung der Primärenergie des Ionenstrahls abnimmt [Sig 81], dem angemessen sind unterschiedliche Störungstiefen zu erwarten [Bet 83]. Überdies ist nach Kap. 5.1. mit Vorzugssputtern der gegenüber Re leichteren Si-Atome zu rechnen.

Wird die Anreicherung einer Komponente allein dem Vorzugssputtern zugeschrieben, so wird meist ein exponentieller Konzentrationsverlauf im *altered layer* angenommen [Bet 83]. AES-Sputterprofile von Ag-Pd konnten damit erfolgreich analysiert werden [Bet 81]. Mit Rücksicht auf die gegenüber [Bet 81] größeren Informationstiefen der XPS-Messungen und die Ergebnisse des Kapitels 5.1. sind nähere Aussagen über die oberflächennahen Konzentrationsverläufe erforderlich.

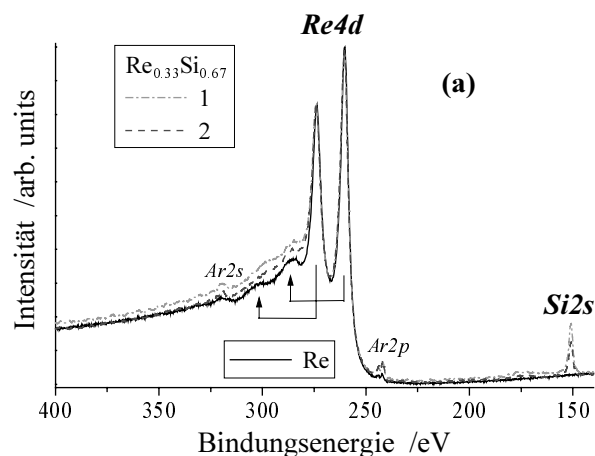
Zwischen der Bildung der *altered layer* und den Konzentrationsverhältnissen des Sputterprofils (Abb. 5-22a) besteht in erster Näherung der folgende Zusammenhang:

- (i) 3.5keV-Ionenbeschuß führt zur Re-Anreicherung in Oberflächennähe
- (ii) 1keV-Ionen dringen zunächst nur bis in die Re-angereicherte Zone vor und erhöhen mit dem bevorzugten Herauslösen der Si-Atome über Atomtransport zur Oberfläche und Vorzugssputtern die Re-Anreicherung im Untersuchungsgebiet;  
Abtrag der 3.5keV-induzierten Re-reichen Schicht, wobei entsprechend des Re-Angebots eine maximale Re-Anreicherung durchlaufen wird, und Vordringen ins Schichtvolumen mit Entwicklung eines neuen Sputtergleichgewichts;  
Re-Anreicherungszone wird dünner und reicher an Re als *steady-state* in (i)
- (iii) erneuter 3.5keV-Ionenbeschuß führt sehr schnell zum Abbau der oberflächennahen Re-Anreicherung, da die Mehrzahl der 3.5keV-Ionen die 1keV-induzierte *altered layer* durchdringen, so daß der Atomtransport überwiegend vom wenig veränderten Schichtbereich und vom ungeschädigten *bulk* ausgeht  
schließlich wird die bereits in (i) gebildete *altered layer* wiederhergestellt

Die Gleichheit der Oberflächenzusammensetzung im Sputtergleichgewicht von (i) und (iii) bedeutet, daß ein homogener *bulk* untersucht wurde, folglich war die ionenbearbeitete  $\text{Re}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ -Mischschicht homogen zusammengesetzt.

Den modellhaften Vorstellungen (i)-(iii) über die Ausbildung oberflächennaher Re-Anreicherungen können verschiedene Konzentrationsverläufe in der *altered layer* gerecht werden. Zur Prüfung wurden bei einer Wiederholungsmessung des  $\text{Re}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ -Sputterprofils ergänzende Untersuchungen zu den in Abb. 5-22a markierten Sputterzeiten durchgeführt. Hierzu wurde QUASES, ein Programm zur Analyse des inelastischen Elektronenuntergrundes [Tou 94], verwendet.

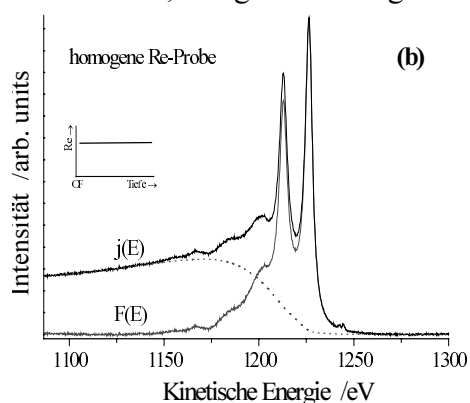
Für die Analyse mit QUASES eignen sich intensive Elektronenpeaks mit überlagerungsfreiem Energieverlustbereich, d. h. es sollten sich keine Elektronenpeaks eines anderen Elements, denn dies entspricht einer anderen Konzentrationsverteilung, im Energiebereich von ca.  $\pm 100$  eV zum interessierenden Peak befinden. Im XPS-Spektrum von argonmodifizierten ReSi-Proben ist dies einzig annähernd für die Re4d-Spektren verwirklicht, wobei die Ar-Überlagerungen vernachlässigbar sind (Abb. 5-23a). Die in Abb. 5-23a zusätzlich dargestellten Si2s-Peaks bzw. der zugehörige Energieverlustbereich sind beispielsweise unsicherer für die Untergrundanalyse (s. auch Kap. 5.1.5.). Der Untergrundabzug setzt sich zusammen aus *Tougaard's* universeller Formel für den inelastischen Untergrund einer homogenen Probe [Tou 88] und elektronischen Verlusten aufgrund einer angenommenen Verteilung der Emitter für Re4d-Elektronen im Untersuchungsgebiet [Tou 94, Tou 88]. Die benötigte inelastische freie Weglänge für die Re4d-Elektronen wurde mit 2 nm abgeschätzt. Nach Gleichung (S9) [Sea 79] wurden 1.9 nm für die Dämpfungslänge bestimmt, diese sollte (10-30)% kleiner als die inelastische freie Weglänge sein [Jab 87, Tan 90]. Werden dementsprechend 2.5 nm statt der 2 nm als inelastische freie Weglänge in QUASES verwendet, so bleibt der berechnete inelastische Untergrund dennoch unverändert, die Emitterverteilung ist wichtiger.



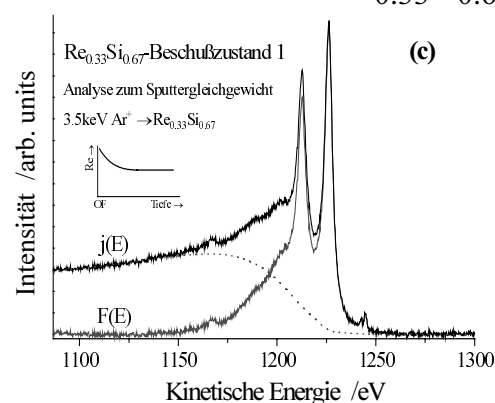
**Abb. 5-23.** Analysen des inelastischen Untergrunds zum Re<sub>0.33</sub>Si<sub>0.67</sub>-Sputterprofil (Abb. 5-22a):

(a) Re4d-Si2s-Spektren von zwei Ar<sup>+</sup>-Beschußzuständen der Re<sub>0.33</sub>Si<sub>0.67</sub>-Schicht und von einem Re-Standard (mit Anzeige von Plasmonenverlusten der Re4d-Peaks); für Re<sub>0.33</sub>Si<sub>0.67</sub> korrespondieren die Ar<sup>+</sup>-Beschußzustände 1 und 2 zu in Abb. 5-22a markierten Sputterzeiten.

(b) QUASES-Untergrundanalyse für den Re-Standard; Tougaard-Untergrund abgezogen



(c) QUASES-Untergrundanalyse für den Beschußzustand 1 der Re<sub>0.33</sub>Si<sub>0.67</sub>-Schicht.

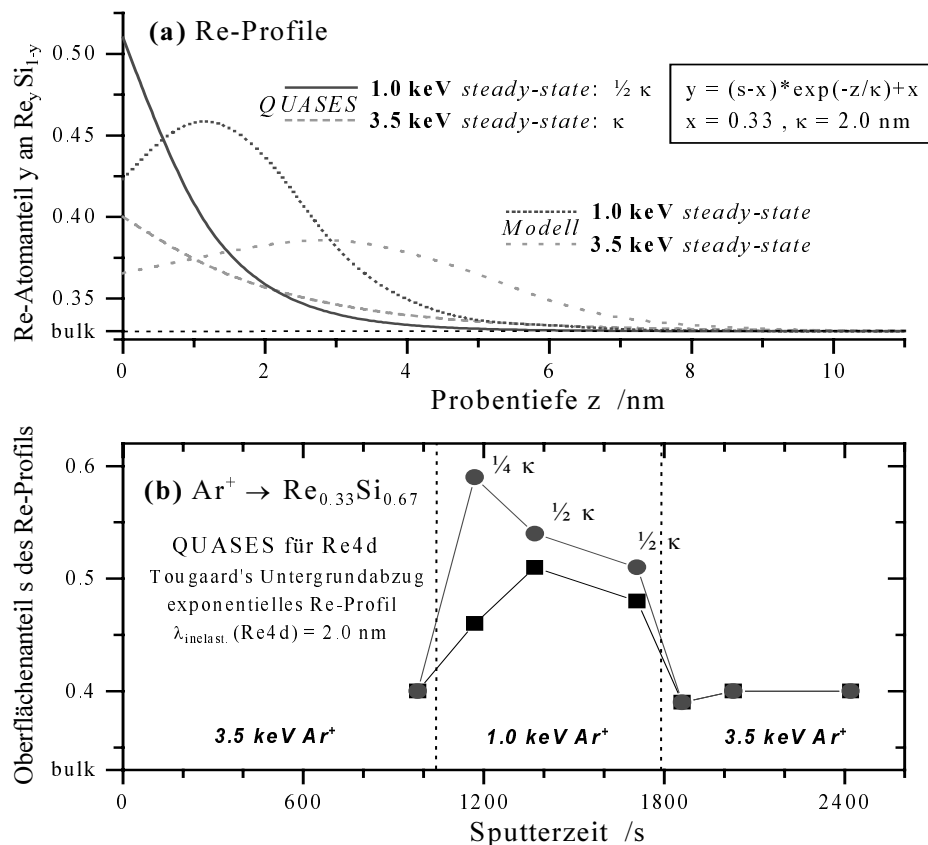


Spektrum

Ausgangsdaten j(E) und untergrundkorrigiertes F(E)

Für einen Re-Standard (homogene Probe) ist *Tougaard's* Formel für den Re4d-Untergrundabzug ausreichend, um das Energieverlustspektrum zu beschreiben (Abb. 5-23b). Allerdings können damit nicht die sich unmittelbar an die Re4d-Peaks anschließenden Plasmonenpeaks (Abb. 5-23a) abgezogen werden. Für die Re4d-Spektren zum Re<sub>0.33</sub>Si<sub>0.67</sub>-Sputterprofil müssen wie erwartet tiefenabhängige Re-Verteilungen in Betracht gezogen werden. Von den in QUASES implementierten theoretischen Emitterverteilungen bzw. Konzentrationsverläufen (z. B.

unterschiedlich dicke sowie tief vergrabene Schichten, Inseln unterschiedlicher Höhe und lateraler Ausdehnung bzw. Bedeckungsdichte) [Tou 94] eigneten sich exponentiell von der Oberfläche ins Volumen abnehmende Re-Atomanteilverläufe (Abb. 5-24a) am besten zum Fitten des elektronischen Untergrunds. Höherenergetische Verluste ( $> 50$  eV) sind damit sehr gut erfaßbar, im niederenergetischen Verlustbereich müßte das Plasmonenverlustspektrum der Re4d-Peaks genauer bekannt sein zur Aussage über die Fitgüte (Abb. 5-23c). Das niederenergetische Verlustspektrum ist weniger ausgeprägt als das der homogenen Re-Probe (Abb. 5-23b), dennoch ist zu erkennen, daß die Plasmonenpeaks zu höheren kinetischen Energien (kleinere Verlustenergie) verschoben sind. Dies ist ein Hinweis auf Phasenbildung im Nanometerbereich [Ste 97, R9] und wurde zur Charakterisierung von Siliziden in AES-Untersuchungen benutzt [Dub 83, Sch 89], für nähere Aussagen müßten höheraufgelöste REELS-Spektren von der Probe aufgenommen werden.



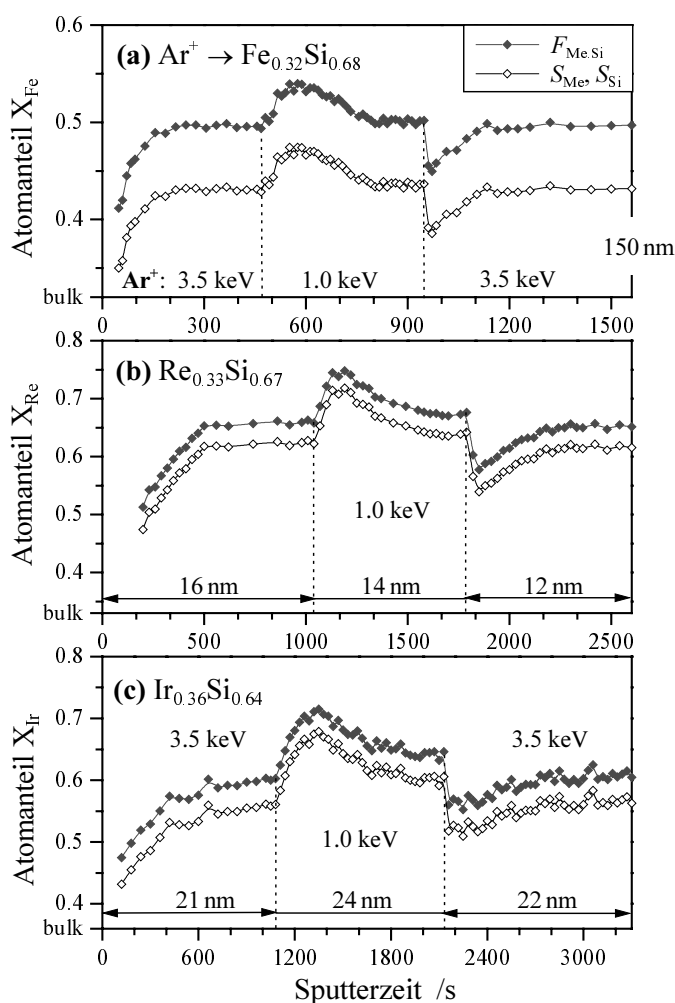
**Abb. 5-24.** Re-Atomanteilverläufe zum Sputterprofil der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht (Abb. 5-22a): **(a)** Oberflächennahe Re-Tiefenverteilungen zur Analyse des inelastischen Untergrunds von Re4d-Spektren mit QUASES (Abb. 5-23) und aus Modellannahmen zum Sputtergleichgewicht (siehe Text), **(b)** Oberflächenanteil der zum Re4d-Untergrundfitten in QUASES angenommenen exponentiellen Re-Profile für die ausgesuchte Sputterzyklen (markiert in Abb. 5-22a).

Mit QUASES sind aus obigen Gründen nur indirekte Aussagen zum oberflächennahen Konzentrationsverlauf möglich. Gewichtet mit der Austrittswahrscheinlichkeit bzw. der exponentiellen Dämpfung für das Elektronensignal (s. Anhang 7.1.) ergäben die in Abb. 5-24a gepunkteten Re-Modell-Profile die gleichen Re4d-Intensitäten wie die exponentiellen

QUASES-Profil. Die Modell-Profile für das Sputtergleichgewicht basieren auf Literaturangaben für das Sputtern von Disilizidproben [Zap 91, Ste 95, Hof 95] und werden in Zusammenhang mit den TRIM-Simulationen im nächsten Kapitel diskutiert. Für die exponentiellen QUASES-Profile wurde die Abklinglänge  $\kappa$  (siehe Gleichung in Abb. 5-24a) mit 2 nm willkürlich vorgegeben. Dafür ist in Abb. 5-24b die Abhängigkeit des Re-Oberflächenanteils der ausgesuchten Sputterzyklen des  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Sputterprofils (Abb. 5-22a) dargestellt. Wenn die Abklinglänge  $\kappa$  des exponentiellen Re-Profils konstant belassen wird, so ist bereits eine deutliche Re-Anreicherung im 1keV-gesputterten Bereich zu erkennen. Nach den oben dargelegten Modellvorstellungen (i)-(iii) bezüglich der mit der  $\text{Ar}^+$ -Eindringtiefe zu erwartenden Höhe und Oberflächennähe der Re-Anreicherung ist  $\kappa$  im 1keV-gesputterten Bereich zu vermindern. Dies ergibt höhere Re-Oberflächenkonzentrationen und eine qualitative Übereinstimmung mit dem Sputterprofilverlauf (Abb. 5-22a).

### XPS-Sputterprofile der Me-Konzentration für $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten (Me = Re, Ir, Fe)

Die Ergebnisse der Re4d-Untergrundanalyse zum  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Sputterprofil haben gezeigt, daß das Untersuchungsgebiet durch den Ionenbeschuß inhomogen wird. Es wird ein Re-Konzentrations-Tiefenverlauf in Oberflächennähe induziert, der mit der Sputterzeit und der Ionenenergie variiert. Für den Vergleich unterschiedlicher Proben ist es zweckmäßig, zunächst den konkreten Konzentrationsgradienten außer Acht zu lassen und die Konzentration im oberflächennahen Bereich mit einem Parameter zu approximieren.



**Abb. 5-25.** XPS- $\text{Ar}^+$ -Sputterprofile mit abschnittsweise Wechsel der Primärionenenergie von  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten mit  $(1-x)/x \approx 2$ . Die Angabe 'bulk' an den Atomanteilsachsen gibt die Schichtausgangszusammensetzung  $x$  wieder. Die Me-Atomanteile  $X_{\text{Me}}$  der  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten im Sputterverlauf wurden nach dem Modell der homogenen Durchmischung auf Grundlage von Empfindlichkeitsfaktoren  $S_{\text{Me}}, S_{\text{Si}}$  für die Rumpfniveaueaks Fe2p und Si2p in (a), Re4f und Si2s in (b), Ir4f und Si2s in (c) sowie bzgl. Elementstandards mit einem Matrixkorrekturfaktor  $F_{\text{Me, Si}}$  (s. Kap. 3.1. Gleichung (S10)) bestimmt:

- (a)  $F_{\text{Fe2p.Si2p}} \approx 1.30$ , (b)  $F_{\text{Re4f.Si2s}} \approx 1.166$ ,  
(c)  $F_{\text{Ir4f.Si2s}} \approx 1.188$ .

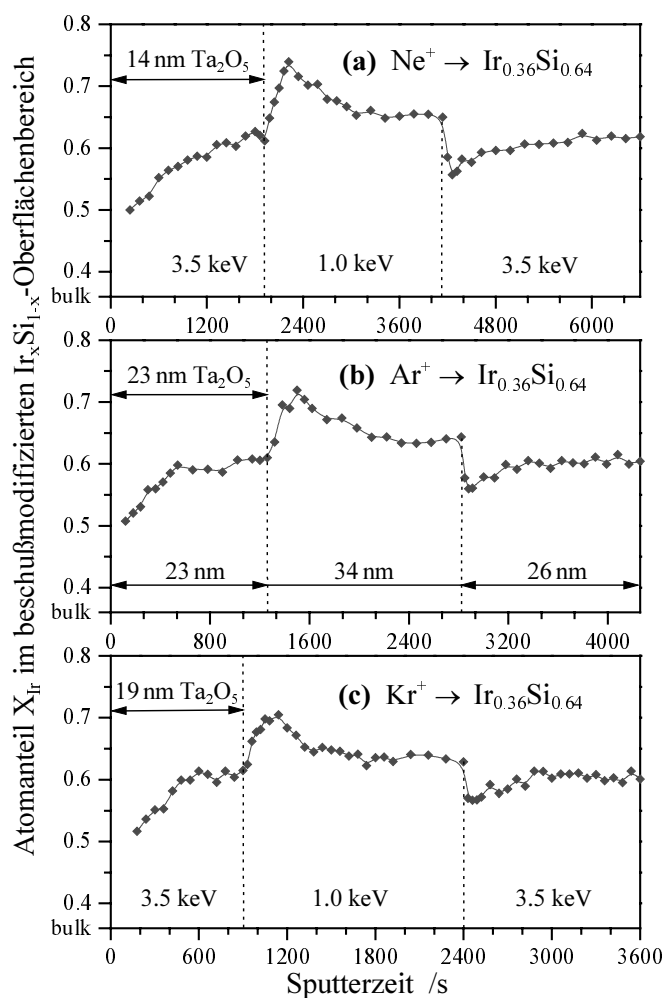
Die Angaben für die abgetragenen Schichtdicken der einzelnen Beschußenergieabschnitte beruhen auf den

Sputterraten für die einzelnen Schichten. Für die eisenhaltige Probe wurde die Abtragtiefe des XPS-Sputterprofils aus profilometrischen Messungen über den Sputterkrater bestimmt.



Die Konzentrations-Sputterprofile in Abb. 5-25 für die drei  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten wurden nach dem Modell der homogenen Durchmischung bestimmt. Die einfachere, halbquantitative Methode auf Grundlage der Empfindlichkeitsfaktoren  $S_{\text{Me}}, S_{\text{Si}}$  für die Rumpfniveaupicks liefert matrixabhängige Me-Atomanteile (s. Kap. 3.1., 7.1.). Sie stimmen gut mit den bzgl. der Elementstandards ohne Matrixkorrektur berechneten Me-Atomanteilen überein, die Abweichungen betragen weniger als 10 %, d. h. die Intensitätsmessungen an den Elementstandards sind nach [Wag 81, Sea 90] als verlässlich anzusehen. Die Matrixkorrektur mit dem nach Gleichung (S10) konzentrationsunabhängigen Matrixfaktor  $F_{\text{Me.Si}}$  führt zu höheren Atomanteilen  $X_{\text{Me}}$ . Beide Methoden liefern eine Mittelung für die integralen Konzentrationsverhältnisse im Untersuchungsgebiet, bei echter homogener Durchmischung wären die  $X_{\text{Me}}$  nach der Matrixkorrektur näher am wahren Me-Atomanteil. Mit Rücksicht auf die im Kapitel 5.1. nachgewiesene beschußinduzierte Phasenbildung ist die Matrixkorrektur jedoch unsicher, denn sie beruht auf Dichten von Elementstandards.

Für alle untersuchten Schichten und die drei Edelgasionenarten ergaben sich qualitativ die gleichen Verläufe der Konzentrationsverhältnisse mit der Sputterzeit in den aufeinanderfolgenden Beschußabschnitten. Die Aussagen bzw. Modellvorstellungen (i)-(iii) der beiden vorangegangenen Abschnitte dieses Kapitels 5.2.2. sind sinngemäß zu übertragen. Die mit der Beschußprozedur induzierten Sputterprofile lassen darauf schließen, daß alle drei MeSi-Proben eine homogene Schichtzusammensetzung über den untersuchten Tiefenbereich hatten.



**Abb. 5-26.** XPS-Sputterprofile der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht mit

(a)  $\text{Ne}^+$ -, (b)  $\text{Ar}^+$ -, (c)  $\text{Kr}^+$ -Ionen und mit abschnittweisem Wechsel der Primärionenenergie. Die Angabe 'bulk' an den Atomanteilachsen gibt die Schichtausgangszusammensetzung von  $x = 0.36$  wieder. Die Bestimmung der Ir-Atomanteile  $X_{\text{Ir}}$  erfolgte bzgl. einem polykristallinem Ir-Standard und einer Si-Schicht (mit Matrixkorrektur: siehe Abb. 5-25), Schichtdickenangaben im ersten 3.5keV-Abschnitt beruhen auf Sputterraten für den  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Sputterstandard (s. Kap. 4.3.), nur für das  $\text{Ar}^+$ -Sputtern wurden Sputter-raten der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht bestimmt.

Die beschußinduzierten Me-Anreicherungen wurden für den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht und der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht in Wiederholungsmessungen reproduziert (Abb. 5-22a, 5-25, 5-26). Die größten Me-Anreicherungen treten im Beschußexperiment der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht, die kleinsten in dem der

$\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht auf. Das Sputtergleichgewicht beim 3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß wird nach Ionenfluenzen von  $1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  für die  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht,  $4 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  für die  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht und  $7 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  für die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -

Schicht erreicht (Abb. 5-25, 5-26). Bei der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht sind etwa 10 nm abzutragen, dagegen sind von der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht mehr als 20 nm ( $6 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ) abzutragen (Abb. 5-25c), um das Sputtergleichgewicht zu erreichen (Abb. 5-26b). Die genannten Unterschiede sind sowohl auf Grundlage der Sputtereigenschaften der Me-Atome zu diskutieren, worauf im nächsten Kapitel eingegangen wird, als auch im Zusammenhang mit Wechselbeziehungen von Me- und Si-Atomen zu sehen. Letzteres führte zur Silizidbildung im Re/Si/Re-Modellsystem (Kap. 5.1.) und sollte auch Auswirkungen für die Systeme Ir-Si und Fe-Si haben. Dies ist Gegenstand weiterer Kapitel dieser Arbeit (s. Kap. 5.2.4. bzw. 5.4.).

Für den Ionenbeschuss der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht wurden unterschiedlich schwere Edelgasteilchen bei sonst gleichen Ionenstrahlparametern und Vakuumbedingungen eingesetzt. Die Ir-Atomanteilverläufe der Beschussexperimente sind in Abb. 5-26 dargestellt. Die Ir-Anreicherung ist beim  $\text{Ne}^+$ -Beschuss am größten, beim  $\text{Kr}^+$ -Beschuss am geringsten, in qualitativer Übereinstimmung mit dem massenbedingt zu erwartenden Verhalten (s. Kap. 5.2.3.). Die Anreicherungsunterschiede für die drei Edelgasarten werden jedoch nur beim 1keV-Abtrag der mit 3.5keV-Ionen modifizierten *altered layer* deutlich. Die Beschussenergievariation hat einen größeren Einfluß auf die  $X_{\text{Ir}}$ -Sputterprofile der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht als die Edelgasartenart bzw. die Ionenmasse.

### 5.2.3. TRIM-Computersimulationen von Ionenbeschuss und Targetveränderungen

#### Primäre Effekte des Ionenbeschusses und Ergebnisse statischer TRIM-Simulationen

In den Ionenbeschussexperimenten an den  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten (Abb. 5-25, 5-26) waren die Si-Atome leichter von der Schichtoberfläche abzutragen oder/und aus dem Oberflächenbereich zu verdrängen als die Me-Atome. Dieses Verhalten kann primär sowohl auf dem Masseunterschied als auch auf dem Unterschied in der Oberflächenbindungsenergie von Me- und Si-Atomen beruhen (s. Kap. 2.1.). Der Masseunterschied sollte zur Anreicherung der schwereren Komponente im Oberflächenbereich führen. Wegen der zu überwindenden Oberflächenbindungsenergie werden die schwächer gebundenen Targetatome bevorzugt abgetragen. Generell wirkt eine Kombination aus Massen- und Bindungseffekten; zusammen oder einander entgegenwirkend werden die Oberflächenanreicherungen hervorgerufen. Im folgenden wird dies anhand relevanter Eigenschaften von Si, Fe, Re und Ir diskutiert.

Betrachtet wird zunächst der sich aus Impuls- und Energieerhaltung nach Gleichung (Y3) im Kapitel 2.1. ergebende maximale Energieübertrag (zentraler Stoß: Streuwinkel  $\theta = 180^\circ$ ).

$m_1 \setminus m_2$	Si	Fe	Re	Ir
Ar	0.97	0.97	0.58	0.57
Si	1	0.89	0.46	0.44

**Tab. 5-2.** Verhältnis  $T/E$  aus Gleichung (Y3) für den maximalen Energieübertrag  $T_{\text{max}}$  von Ar bzw. Si auf die Si- und die Me-Atome.

Nach Tab. 5-2 ist der Energieübertrag beim  $\text{Ar}^+$ -Beschuss effektiver auf die Si-Atome als auf die Re- oder die Ir-Atome, jedoch nicht auf die Fe-Atome. Überdies ist, selbst wenn beide Komponenten den gleichen Energieübertrag erhalten, mit einer größeren Reichweite der leichteren Si-Atome im Target zu rechnen [Sig 81, Haf 77]. Für alle drei Schichten dürfte dies zur Ausbildung einer oberflächennahen siliziumverarmten Zone führen. Für Fe neben Si sollte dieser Prozeß mit deutlich geringerem Ausmaß als für Re oder Ir stattfinden. Die Me-Anreicherungen in den experimentellen Sputterprofilen (Abb. 5-25) stimmen damit überein. Für präzise Aussagen zum Zerstäubungsverhalten ist (Y3) für alle möglichen Stoßparameter und den

sich damit aus (Y4) ergebenden Streuwinkeln auszuwerten\*. Hierfür sind TRIM-Computersimulationen [Zie 85, TRI 90, TDY 91, Möl 88] geeignet, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Unabhängig vom konkreten Streuverhalten sind massenbedingte Unterschiede zwischen rhenium- und iridiumhaltigen Target vernachlässigbar, die größeren Re-Anreicherungen beim  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß (Abb. 5-25) sind damit nicht erklärbar.

Hierzu sind die Unterschiede in der Oberflächenbindungsenergie  $U^o$  der Targetelemente zu berücksichtigen. Als Näherung für die  $U^o$  der Elementtargets werden deren Sublimationswärmen verwendet [TRI 90, TDY 91, Möl 88]. Nach Tab. 5-3 wäre relativ zu  $U^o$  für Si mit einem bevorzugten Abtrag von Si- neben Re- oder Ir-Atomen zu rechnen, wohingegen ein Vorzugssputtern von Si- neben Fe-Atomen nicht zu erwarten ist. Dies ist für Re und Ir in Übereinstimmung mit dem bereits diskutierten Masseneffekt. Der größere  $U^o$ -Wert von Re gegenüber Ir ist ein Anhaltspunkt, weshalb beim  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß die Re- größer als die Ir-Anreicherungen sind (Abb. 5-25). Beim  $\text{Ar}^+$ -Beschuß der eisenhaltigen Schicht wirken schwache Massen- und Bindungseffekte einander entgegen. Zum Verständnis der experimentellen Eisenanreicherungen sind daher Sputter- und Mixingsimulationen durchzuführen sowie weitere beschußinduzierte Effekte zu betrachten (siehe unten).

	Si	Fe	Re	Ir
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.32	7.86	21.0	22.5
$U^o / \text{eV}$	4.70	4.34	8.09	6.90

**Tab. 5-3.** In TRIM-90 [TRI 90], T-DYN [TDY 91] und TRIDYN [Möl 88] verwendete Werte für Massendichte  $\rho$  und Oberflächenbindungsenergie  $U^o$  von Elementtargets.

Für die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht sind neben dem  $\text{Ar}^+$ - auch  $\text{Ne}^+$ - und  $\text{Kr}^+$ -Ionenbeschuß zu betrachten (Abb. 5-26). Da in diesem Fall das gleiche Target mit unterschiedlichen Edelgasionen beschossen wird, d. h. die Targeteigenschaften festgelegt sind, sind massenbedingte Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Ionenmasse als primäre Ursache für die Targetveränderungen zu erwarten. Mit Gleichung (Y3) bei  $\theta = 180^\circ$  ergibt sich Tab. 5-4.

$m_1 \setminus m_2$	Ir	Si
Ne	0.34	0.97
Ar	0.57	0.97
Kr	0.85	0.75

**Tab. 5-4.** Verhältnis  $T/E$  aus Gleichung (Y3) für den maximalen Energieübertrag  $T_{\max}$  vom Edelgasion auf Ir bzw. Si.

Nach Tab. 5-4 ist der Energieübertrag für  $\text{Ne}^+$ -Ionenbeschuß noch effektiver auf die Si-Atome als auf die Ir-Atome und eine größere Ir-Anreicherung ist zu erwarten gegenüber dem  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß. Der  $\text{Kr}^+$ -Ionenbeschuß differenziert am wenigsten zwischen Ir- und Si-Masse. Der maximale Energieübertrag ist sogar größer für die Ir-Atome. Letzten Endes werden das Streuverhalten (s. Fußnote unten) und die geringere Oberflächenbindungsenergie (Tab. 5-3) auch beim  $\text{Kr}^+$ -Beschuß zum Vorzugssputtern der Si-Atome führen.

\* Für einen vorgegebenen Stoßparameter läßt sich mit (Y4) zeigen, daß das Si-Atom wegen des geringeren Wechselwirkungspotentials (Y2) die einfallenden Edelgasteilchen weniger streut als das schwerere Me-Atom und daher nach Gleichung (Y3) einen entsprechend verminderten Energieübertrag erhält.

Zur Simulation des Ionenbeschusses der amorphen  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten mit dem Programm TRIM-90 [Zie 85, TRI 90] wurden folgende Randbedingungen gewählt: 10000 Beschuß-teilchen  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  mit einer Energie von 1keV bzw. 3.5 keV unter einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  zur Targetnormalen, Massendichte und mittleres  $U^o$  wurden für das Target aus der linearen Interpolation zwischen den Werten der Elementstandards (Tab. 5-3) entsprechend der atomaren  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Zusammensetzung ermittelt. Da nur ein mittleres  $U^o$  in die Simulation eingeht, ist nur mit massenbedingten Vorzugseffekten in der Oberflächenzerstäubung zu rechnen.

Simulationsergebnisse für die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht sind in Tab. 5-5 und Abb. 5-27 dargestellt. Generell ist für alle drei  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Targets festzustellen, daß die mittleren Ioneneindringtiefen und die Zerstäubungsausbeuten beim 1keV-Beschuß gegenüber dem 3.5keV-Beschuß ungefähr halbiert werden. Die mittleren Eindringtiefen betragen rund 2 nm für 1keV- $\text{Ar}^+$ -Ionen und rund 4 nm für 3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionen. Der Vergleich der Zerstäubungsausbeuten der verschiedenen Targets unter  $\text{Ar}^+$ -Beschuß ist wegen des willkürlichen Stopps der unterschiedlichen Targetatome bei einem einheitlichen, targetabhängigen  $U^o$  nicht sinnvoll. Die Variation dieser  $U^o$  führt jedoch stets zu den gleichen partiellen Zerstäubungsverhältnissen, die für die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht in Tab. 5-5 angegeben sind. Für den  $\text{Ar}^+$ -Beschuß von  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$  und von  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$  tritt unter den Simulationsbedingungen kein massenbedingtes Vorzugssputtern auf. Vorzugssputtern vom unveränderten Target aufgrund der unterschiedlichen Massen der Targetkomponenten ist demnach vernachlässigbar, das simulierte Streuverhalten gleicht die sich mit dem maximalen Energieübertrag beim  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (Tab. 5-2) andeutende Bevorzugung der Si-Atome aus. Beim 1keV-Beschuß des eisenhaltigen Targets ist sogar ein schwacher Vorzug für das Sputtern der Fe-Atome zu erkennen: relative Fe-Ausbeute  $Y_{\text{Fe}}/Y = 0.336$  gegenüber der Targetzusammensetzung  $x = 0.32$ . Dieses Vorzugssputtern von Fe tritt aber beim 3.5keV-Beschuß nicht auf.

Edelgassorte	mittlere Eindringtiefe $\bar{z}$ /nm		relative Ir-Ausbeute $Y_{\text{Ir}}/Y$	
	1.0 keV	3.5 keV	1.0 keV	3.5 keV
$^{20}\text{Ne}$	2.3	5.2	0.33(3)	0.35(3)
$^{40}\text{Ar}$	1.7	3.5	0.35(8)	0.35(7)
$^{84}\text{Kr}$	1.5	2.8	0.37(1)	0.37(3)

**Tab. 5-5.** TRIM-90-Simulationsergebnisse für den Beschuß eines amorphen  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Targets

mit 10000 Edelgasionen unter einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  zur Probennormalen.

Für den  $\text{Ne}^+$ -Beschuß von  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$  wird bevorzugter Si-Abtrag mit  $\frac{Y_{\text{Ir}}}{Y} < x = 0.36$  festgestellt (Tab. 5-5), und zwar stärker bei der niedrigeren Energie (1 keV), eine Ir-Anreicherung sollte sich dementsprechend einstellen. Eine ähnliche Abhängigkeit des Vorzugseffekts von der Beschußenergie ist nach den Beschußexperimenten auch für die anderen beiden Edelgasarten zu erwarten (Abb. 5-26), wird aber nicht von der statischen TRIM-Simulation erbracht (Tab. 5-5). Für den  $\text{Kr}^+$ -Ionenbeschuß liefert die Simulation einen bevorzugten Ir-Abtrag bei beiden Beschußenergien. Folglich wird die in Tab. 5-4 ersichtliche Tendenz für den Vorzugseffekt durch die Ionenmasse bestätigt.

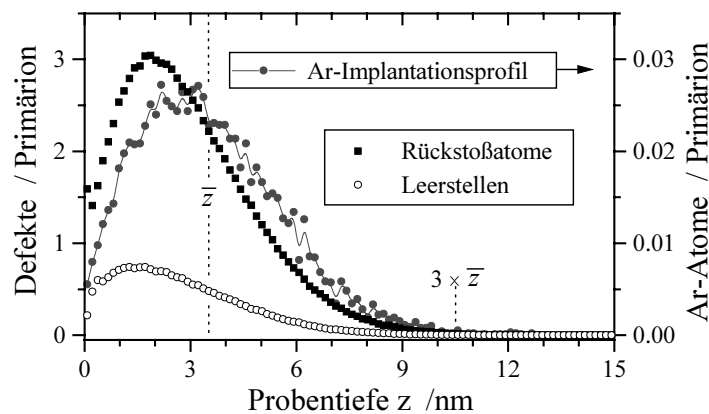
Die Drift in Bezug auf den massenbedingten Vorzugseffekt (Tab. 5-2, 5-4) für das Regime des Sputterns über lineare Stoßkaskaden beruht auf Details der Streuung. Zum einen dominieren Zweierstöße mit Energieüberträgen kleiner als  $T_{\text{max}} = T$  ( $\theta = 180^\circ$ ) (Y3), wobei die unterschiedlich starken Wechselwirkungspotentiale der Edelgasteilchen mit Si bzw. mit Ir den

Energieübertrag zugunsten von Ir verändern. Die zweite Ursache ist eine stärkere Dissipation der Energie sowie Streuung der Si-Atome in den Stoßkaskaden. Ein in Bewegung gesetztes Targetatom trifft gemäß der Targetzusammensetzung doppelt so häufig auf Si als auf Ir, ein Si-Projektilel verliert dadurch mehr Energie als Ir bei gleicher Stoßanzahl. Si wird beim Aufeinandertreffen mit Ir im Mittel stärker abgelenkt als im umgekehrten Fall, was anhand der Rücktransformation für den Ablenkwinkel vom Schwerpunkt- ins Laborsystem ersichtlich wird [Bie 87]:

$$\psi = \arctan\left(\frac{\sin \theta}{\cos \theta + m_1 / m_2}\right) \quad (\text{R4}).$$

Die größere Reichweite der Si-Atome wird dementsprechend bei der Projektion in eine Richtung, z. B. der Targetoberfläche, herabgesetzt.

Als erstes Fazit der statischen Simulationen ergibt sich, daß die Massenunterschiede nicht zu den experimentell festgestellten Me-Anreicherungen führen können, Bindungseffekte sollten entscheidend für das Vorzugssputtern sein. Tendenziell führen die Massenunterschiede der eingesetzten Edelgasionen jedoch zu den geringen Ir-Anreicherungsunterschieden beim Sputtern von  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ .



**Abb. 5-27.** TRIM-90-Simulation zur Beschußmodifizierung eines amorphen  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Targets mit 10000  $\text{Ar}^+$ -Ionen bei 3.5 keV Energie und einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  zur Normalen. Dargestellt sind das Ar-Implantationsprofil mit der mittleren Eindringtiefe  $\bar{z}$  und Tiefenverteilungen induzierter Störungen bzw. Targetveränderungen.

Mit abnehmender Primärionenmasse nehmen das Eindringvermögen zu und die Sputterausbeuten ab. Die in größerer Tiefe angestoßenen Targetatome können zumeist nicht zur Zerstäubung beitragen, sie werden jedoch verschoben (Rückstoßatome in Abb. 5-27). Der Implantationsprozeß für die Primärionen ist verbunden mit kaskadenartigen Verschiebungsstößen, Ersetzungsstößen, Hervorrufen von Zwischengitteratomen und Leerstellenbildung [TRI 90, Zie 85]. Diese Veränderungen des Targets führen zur Ausbildung der *altered layer*. Die statische TRIM-Simulation ergibt gaußförmige Implantationsprofile für die im Target zur Ruhe kommenden Ionen mit einer mittleren Eindringtiefe  $\bar{z}$  (Abb. 5-27). Die Tiefenverteilungen, der im Target verursachten Veränderungen, haben ihren Mittelwert bei kleineren Tiefen als  $\bar{z}$  (Abb. 5-27). Die Dicke der *altered layer* wird daher meist mit  $\bar{z}$  angegeben [Bet 83]. Nach Abb. 5-27 ist die Dicke der geschädigten Oberflächenschicht etwa  $3 \times \bar{z}$  und wird in dieser Arbeit als Dicke der *altered layer* verwendet. Dementsprechend sind nach den Simulationen mit dem Programm TRIM-90 Dicken der *altered layer* von etwa 10 nm für 3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß und von ca. 5 nm für 1keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß der  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten zu erwarten.

## Ergebnisse dynamischer TRIM-Simulationen

Zu Beginn der Simulation werden die Targetzusammensetzung und die *channel*-Dicke\* vorgegeben (Startwerte) sowie die Oberflächenbindungsenergien (Tab. 5-3) festgelegt. Die Oberflächenbindungsenergien  $U_i^o$  sollten für die verschiedenen Atome unterschiedlich und zudem von der Oberflächenkonzentration abhängig sein [Kel 80, Kel 84]. Für ein binäres Target ist zu erwarten, daß sich Bindungen zwischen den unterschiedlichen Atomen ausbilden und dadurch das  $U_i^o$  der bevorzugt gesputterten Spezies zunehmend durch die Bindung zur anderen Komponente bestimmt wird. In [Möl 84] wurde  $U_2^o$  der bevorzugt gesputterten Spezies nach:

$$U_1^o = \Delta H_1 \qquad U_2^o = \Delta H_2 + \Delta H_b \qquad (R5)$$

erhöht, mit  $\Delta H_i$  als Sublimationswärmen der Elementtargets (Tab. 5-3) und  $\Delta H_b$  als Bildungsenthalpie für eine Bindung zwischen den beiden Spezies des binären Targets. Diese konzentrationsunabhängigen Gleichungen gelten näherungsweise für geringe Oberflächenkonzentrationen der Komponente 2, die Wahl der  $U^o$  bei variablen Oberflächenkonzentrationen bleibt problematisch [Eck 85]. Für die  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Targets (Abb. 5-25) überwiegt die Konzentration des bevorzugt gesputterten Si zu Beginn des Sputterns, außerdem sind mehrere Me-Si-Bindungen im experimentell überstrichenen Konzentrationsbereich möglich [Mas 92]. Daher wurden die Simulationen nur mit den Werten der Elementtargets (Tab. 5-3) durchgeführt. Nach (R5) würden die  $U^o$  für das  $\text{Re}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ - und das  $\text{Ir}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$ -Target wegen des Si-Vorzugs einander angeglichen, d. h. in Abweichung von (R5) wurden in den Simulationen maximale Unterschiede zwischen den Atomen in den  $U^o$  zugelassen.

In Abb. 5-28 sind die mittels T-DYN simulierten Re-Atomanteil-Tiefenprofile zum Sputterprofil der  $\text{Re}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ -Schicht (Abb. 5-25b) dargestellt. Im Sputtergleichgewicht stimmen die Anreicherungstiefen bzw. die energieabhängig induzierten Dicken der Re-Anreicherung der Simulationsprofile mit den QUASES- sowie den Modell-Profilen (Abb. 5-24a) überein. Die aus den TRIM-Störungstiefen (Abb. 5-27) vorausgesagten Dicken der *altered layer* von etwa 10 nm (3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Beschuß) bzw. 5 nm (1keV- $\text{Ar}^+$ -Beschuß) werden bestätigt. Atomare Mischungsvorgänge und Si-Vorzugssputtern führen beim 1keV-Beschuß zu höheren Re-Anreicherungen in Oberflächennähe als beim 3.5keV-Beschuß.

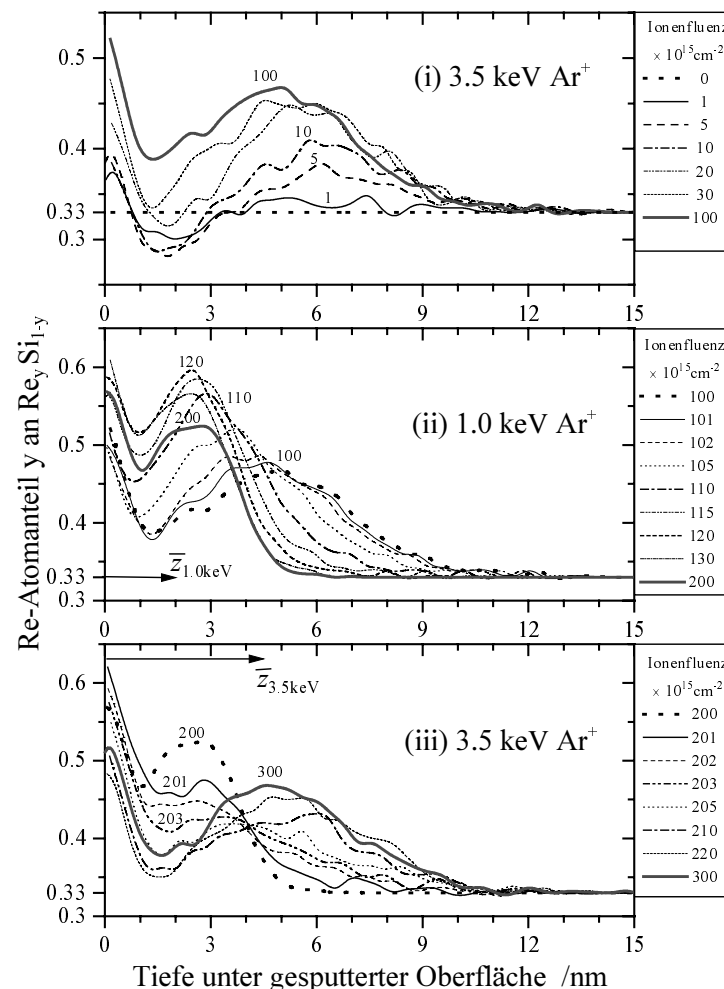
Als zusätzliche Details sind verstärkte Re-Anreicherungen an der unmittelbaren Oberfläche sowie in geringfügig größerer Tiefe als der mittleren Eindringtiefe der  $\text{Ar}^+$ -Ionen zu erkennen. Ersteres wird durch das bindungsspezifisch begünstigte Si-Vorzugssputtern verursacht, wohingegen letzteres durch die Rückstoßimplantation bedingt ist. Zu Beginn der Targetmodifizierung ergeben die T-DYN-Simulationen auch eine gegenüber dem *bulk* siliziumangereicherte Zone, aus der Re zu größeren Tiefen hin verdrängt wurde (Abb. 5-28i). Im Laufe der weiteren Simulationen bleibt diese rheniumärmere Zone bestehen, aus ihr wird aber ebenso wie von der unmittelbaren Oberfläche Si bevorzugt herausgelöst. Außerdem werden mehr Re-Atome aus den beiden Re-Anreicherungsgebieten in die rheniumärmere Zone gestoßen.

Daß die schwerere Spezies bevorzugt rückstoßimplantiert wird, ist überraschend. Nach [Sig 79, Sig 81] ist zumindest mit dem Reichweitenargument eine Anreicherung der leichteren Spezies in größerer Tiefe zu erwarten. Ein Argument für das T-DYN-Ergebnis liefert die bereits im Zusammenhang mit den statischen TRIM-Simulationen diskutierte Streuung der Targetatome. Re wird nach seinem Rückstoß in das Target weniger gestreut als Si, wohingegen Si leichter abzulenken ist, insbesondere bei der Wechselwirkung mit den Re-Atomen. In einer ausführlicheren, analytischen Behandlung der Rückstoßimplantation [Sig 88] hat sich das Streuverhalten der Targetatome als Hauptursache für den bei keV- $\text{Ar}^+$ -Ionen-beschuß theoretisch möglichen Vorzug der schwereren Spezies gezeigt.

---

\* Das Target wird in Schichten gleicher Atomanzahl unterteilt, die als *channels* bezeichnet werden. Die *channel*-Dicke für die T-DYN-Rechnungen wurde mit 0.4 nm gewählt, was etwa 2 Atomlagen entspricht.

Das Übergangsverhalten beim Wechsel der Ionenenergien in den T-DYN-Simulationen stimmt mit den Modellvorstellungen (ii), (iii) im Kap. 5.2.2. überein. Entsprechend der unterschiedlichen Eindringtiefen der  $\text{Ar}^+$ -Ionen (s. Abb. 5-28) wird im Abschnitt (ii) das vorliegende Profil näher zur Oberfläche transportiert und dabei mit Re angereichert, im Abschnitt (iii) mit der Beschußmodifizierung tieferer Atomlagen ein neues Re-Profil aus dem *bulk* aufgebaut. Zu Beginn des 3.5keV-Sputterabtrags im Abschnitt (iii) führt die mit den 1keV-Ionen induzierte oberflächennahe Re-Anreicherung zunächst zu einer weiteren Erhöhung des Re-Anteils der obersten Atomlagen wegen des Si-Vorzugssputterns.

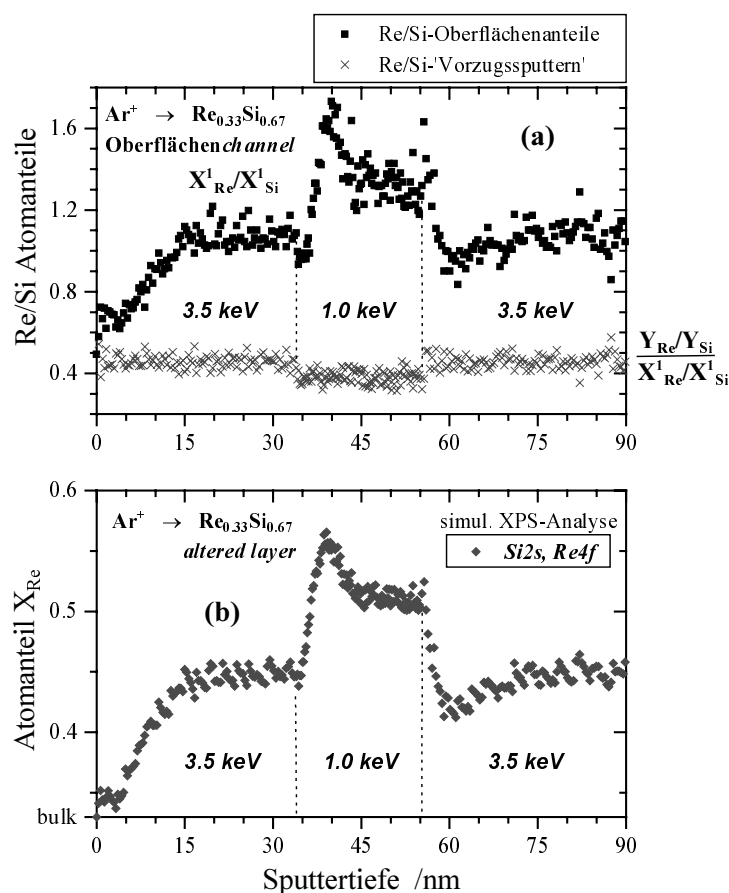


**Abb. 5-28.** T-DYN-Simulationen der  $\text{Ar}^+$ -Beschußmodifizierung eines  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Targets mit zunehmender Ionenfluenz und mit Wechsel der Ionenenergie von (i) nach (iii). Dargestellt sind ausgewählte Tiefenverläufe der Re-Atomanteile im Sputterverlauf (Ionenfluenzen in den Legenden), die Pfeile in (ii) und (iii) geben die mittleren Eindringtiefen  $\bar{z}$  der  $\text{Ar}^+$ -Ionen nach jeweils 10000 Ionen ( $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ) im betrachteten Beschußabschnitt an.

Bei den T-DYN-Simulationen für den  $\text{Ar}^+$ -Beschuß des  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Targets ergaben sich Ir-Konzentrationsprofile analog zu Abb. 5-28. Die Simulationen wurden nur für den  $\text{Ar}^+$ -Beschuß durchgeführt, da die Beschußexperimente an der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht (Abb. 5-26) keine großen Unterschiede für den Konzentrationstiefenverlauf bei Verwendung anderer Edelgasionen erwarten lassen.

In der oberen Grafik der Abb. 5-29 ist der Verlauf der Konzentrationsverhältnisse des Oberflächenchannels des  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Targets mit der Sputtertiefe und dem Wechsel der Beschußenergien dargestellt. Trotz der Streuung der Simulationswerte wird das experimentelle

Sputterprofil (Abb. 5-25b) bereits recht gut reproduziert. Zusätzlich ist das Re/Si-Zerstäubungsverhältnis  $Y_{Re}/Y_{Si}$  dividiert durch das sputtertiefenabhängige Atomanteilverhältnis des Oberflächenchannels  $X_{Re}^1/X_{Si}^1$  abgebildet, nach Gleichung (Y7) ist dieses Verhältnis ein Maß für das Si-Vorzugssputtern. Es ist im Rahmen der geringen Wertestreuung unabhängig von der Ionenfluenz und kleiner, d. h. mit größerem Si-Vorzug, beim 1keV- $Ar^+$ -Beschuß. Für eine exakte Bewertung des Si-Vorzugssputterns müßte noch die Austrittswahrscheinlichkeit für die aus tieferen *channels* ausgetretenen Atome bestimmt werden, so daß das Sputterverhältnis auf ein gewichtetes Re/Si-Konzentrationsverhältnis der zum Sputtern beigetragenen *channels* bezogen werden kann. Da sowohl die Si-Konzentration in tieferen *channels* größer ist, als auch die Austrittswahrscheinlichkeit für das leichtere Atom mit dem Abstand von der Targetoberfläche weniger abnimmt [Bie 87], wird das Re/Si-Konzentrationsverhältnis der Sputterchannels  $X_{Re}^o/X_{Si}^o$  kleiner sein als das des Oberflächenchannels  $X_{Re}^1/X_{Si}^1$ . Folglich ist der Si-Vorzug im Sputtern etwas geringer.

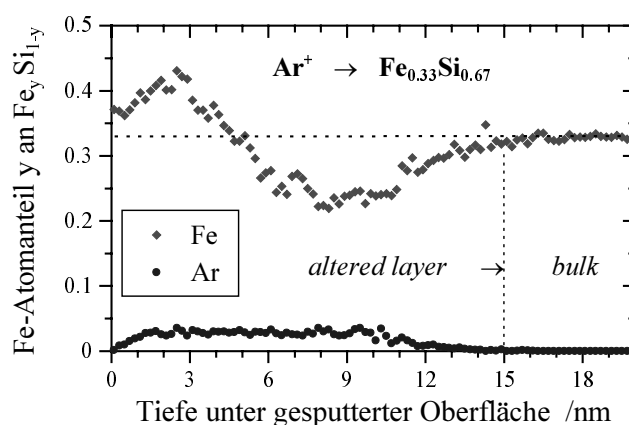


**Abb. 5-29.** Re/Si-Atomanteilverhältnisse und integrale Re-Atomanteile  $X_{Re}$  in T-DYN-Simulationen für ein  $Ar^+(3.5/1.0/3.5\text{keV})$ -Sputterprofil von  $Re_{0.33}Si_{0.67}$ :  
**(a)** Re/Si-Atomanteile des Oberflächenchannels der T-DYN-Simulation und Re/Si-'Vorzugssputtern' (siehe Text), **(b)** integrale Atomanteile für Re zum Vergleich mit dem XPS-Sputterprofil der Abb. 5-25b gemäß der Austrittstiefe von Si2s- und Re4f-Elektronen aus einer Oberflächenzone mit den simulierten Re-Atomanteilverläufen (Abb. 5-28).

Für den direkten Vergleich mit dem Experiment (Abb. 5-25, 5-26) wurden integrale Konzentrationsverhältnisse unter Berücksichtigung der diskretisierten Tiefenstruktur berechnet (dargestellt im Anhang 7.1.). Gemäß den T-DYN-Tiefenprofilen (z. B. Abb. 5-28) werden Emitter für die Me- und die Si-Elektronen angenommen, die dann vermittels ihrer Austrittstiefen



zu hypothetischen Intensitätsverhältnissen  $I_{Me} / I_{Si}$  führen. Als Standard zur Konzentrationsbestimmung diene das ungesputterte Target, die Matrixkorrektur für die Austrittstiefen im Sputterverlauf ist geringfügig. Das Ergebnis ist in der unteren Grafik der Abb. 5-29 dargestellt und ist in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit dem experimentellen Sputterprofil (Abb. 5-25b), analoges gilt für T-DYN-Simulation und Sputterprofil von  $Ir_{0,36}Si_{0,64}$  (Abb. 5-25c, 5-26b). Nach Absputtern des Vier- bis Fünffachen der  $Ar^+$ -Eindringtiefe wird erst das Sputtergleichgewicht beim 3.5keV-Beschuß erreicht, dies zeigt die Bedeutung atomarer Mischungsprozesse für die Entstehung der *altered layer* in den  $MeSi_{\approx 2}$ -Schichten. Zusätzliche Effekte für die Konzentrationsverläufe müssen dennoch in Betracht gezogen werden, denn die experimentellen Me-Anteile sind höher als die der T-DYN-Simulationen. Generell sollten chemische Effekte berücksichtigt werden, Silizid-Kontaktreaktionen [Azi 87, Cal 85] sind zu erwarten. Zudem sind nach Kap. 5.1. Kristallisationsprozesse zu berücksichtigen, die ebenfalls das Einstellen des Sputtergleichgewichts verzögern. Ein Hinweis darauf bietet die Literatur [Bet 83, Bet 81]: beim Ionenbeschuß metallischer Legierungen ohne Mischungslücke wie Ag-Pd wurde das Sputtergleichgewicht bereits nach dem Abtrag von ein bis zwei Edelgasionen-Eindringtiefen erreicht. Ergänzende Untersuchungen zur Prüfung der Simulationsergebnisse sind insbesondere für tiefere Bereiche der *altered layer* erforderlich, denn diese sind mit den XPS-Untersuchungen nur indirekt zugänglich. Deshalb wurden für die  $Re_{0,33}Si_{0,67}$ - und die  $Ir_{0,36}Si_{0,64}$ -Schicht TEM-Untersuchungen vorgenommen (s. nächstes Kap. 5.2.4.).



**Abb. 5-30.** Ergebnis einer TRIDYN-Simulation der 3.5keV- $Ar^+$ -Beschußmodifizierung eines  $Fe_{0,33}Si_{0,67}$ -Targets. Dargestellt sind Fe- und Ar-Atomanteilverläufe nach einer Ionenfluenz von  $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ , das Sputtergleichgewicht ist erreicht, die *altered layer* ist 15 nm dick.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen am  $Re_{0,33}Si_{0,67}$  und am  $Ir_{0,36}Si_{0,64}$  liefert die T-DYN-Simulation für  $Fe_{0,32}Si_{0,68}$  ein vom Experiment (Abb. 5-25a) abweichendes Verhalten. Den simulierten Fe-Profilen (ohne Abb.) ist ein schwaches Vorzugssputtern von Fe mit Si-Anreicherung an der unmittelbaren Oberfläche und eine geringe Fe-Anreicherung in der Tiefe zu entnehmen. Hinsichtlich Vorzugssputtern und Rückstoßimplantation zeigt die TRIDYN-Simulation in Abb. 5-30 das gegenteilige Verhalten. Zudem ist die Si-Anreicherung in tieferen Regionen der *altered layer* mit ergänzenden Methoden nachweisbar (s. Kap. 5.4.). Die TRIDYN-Simulation liefert daher qualitativ das richtige Ergebnis. Die Unstimmigkeit der T-

DYN-Simulation\* ist nach [Sig 88] primär auf Unterschiede im verwendeten Target-Target-Wechselwirkungspotential zurückzuführen (s. Kap. 2.2.), was hier nicht weiter diskutiert werden soll. Offensichtlich ist gerade das Fe-Si-Target ein kritischer Fall, der detailliertere Untersuchungen erforderlich macht.

Zum Sputtern von FeSi-Proben und verschiedenen Siliziden gibt es bereits Untersuchungen und Sputtermodelle in der Literatur, die an dieser Stelle in groben Zügen diskutiert werden sollen. Der Atomtransport mittels Stoßkaskaden führt zu Dichtegradienten im Target, diese werden durch Relaxationsprozesse ausgeglichen [Oli 93]. Die dynamische Erholung der Monte-Carlo-Routinen [Möl 84, Möl 88, Bie 91] transportiert Leerstellen zur Oberfläche, wobei die physikalischen Mechanismen der Dichterelaxation nicht betrachtet werden, eine Vorzugsdiffusion findet nicht statt. In [Swa 93] werden Leerstellenprofile aus statischen TRIM-Simulationen analog zu Abb. 5-27 als Anlaß für beschußinduzierte Si-Segregation angesehen, d. h. Kopplung der Si-Diffusion an die Leerstellenbildung. Dementsprechend wurde die höhere Si-Konzentration bei größerer  $\text{Ar}^+$ -Beschußenergie mit der Zunahme der Defektkonzentration innerhalb der AES-Informationstiefe in Verbindung gebracht. Damit konnten die Konzentrationsverläufe des FeSi-Sputterprofils interpretiert werden. Für die ermittelten Fe-Anreicherungen des gesputterten Silizids wurde jedoch nur Si-Vorzugssputtern genannt. In [Zap 91] wurden ebenfalls Fe-Anreicherungen in Sputterprofilen mit Wechsel der  $\text{Ar}^+$ -Beschußenergie festgestellt, diese zeigten eine gute Übereinstimmung mit Modellrechnungen für die Konzentrationsverläufe der *altered layer*. Mit dem Modell werden Mixing-Prozesse aufgrund linearer Stoßkaskaden im Grenzfall hoher Ionenfluenz (*steady-state*) beschrieben und Diffusionsprozesse in der Dichterelaxation zugelassen [Ste 92, Ste 95]. Die Spezies mit dem geringeren Diffusionskoeffizienten wird im Gebiet erhöhter Dichte während des Relaxationsprozesses zurückgelassen. Erhöhte Metallanreicherungen unter der Oberfläche mit einem Konzentrationsmaximum nahe der mittleren Ioneneindringtiefe ergeben sich daher aus dem im Modell angenommenen Diffusionsverhalten gegenüber Si. Bisher gibt es keine Literaturdaten zur ioneninduzierten Diffusion, somit bleiben die aus den Modellrechnungen zu entnehmenden Konzentrationsverläufe der *altered layer* (s. Abb. 5-24a) ebenso qualitativ wie die der dynamischen TRIM-Simulationen.

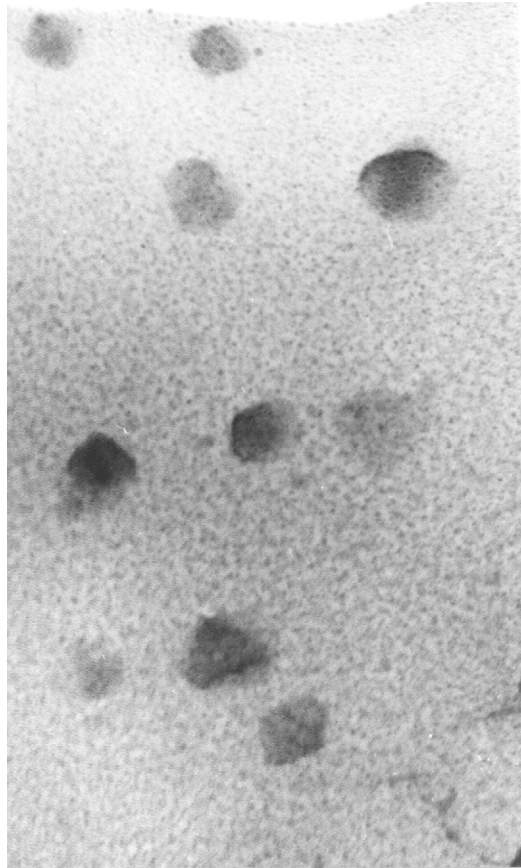
#### 5.2.4. Ergebnisse von TEM-Untersuchungen

TEM-Untersuchungen wurden von unbeschossenen und von mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen modifizierten Probengebieten der  $\text{Re}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ - sowie der  $\text{Ir}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$ -Schicht (Sputterprofile in Abb. 5-25b, c) durchgeführt. Nach der Wiederholungsmessung des  $\text{Ar}^+$ -Sputterprofils an der  $\text{Ir}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$ -Schicht (Abb. 5-26b) wurde vom Sputterkrater ein Querschnitt angefertigt.

Trotz des  $\text{Ar}^+$ -Ionendünnens bei der elektronenmikroskopischen Präparation werden insbesondere für die  $\text{Re}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ -Schicht strukturelle Unterschiede zwischen dem 'ursprünglichen' Probengebiet und dem nach den Sputterprofil (Abb. 5-25b) 'beschußmodifizierten' Probengebiet nachgewiesen. Der zum Abdünnen eingesetzte streifende Ioneneinfall führt folglich zu einer geringeren Modifizierung der Probe. T-DYN-Simulationen für diese Situation ( $\text{Ar} / 5 \text{ keV} / \text{Einfallswinkel } 85^\circ$ ) zeigen im Sputtergleichgewicht eine Halbierung der Modifizierungstiefe (ohne Abb.) gegenüber der Modifizierung mit dem Sputterabtrag ( $\text{Ar} / 3.5 \text{ keV} / \text{Einfallswinkel } 30^\circ$ ) für die XPS-Messung (T-DYN-Simulationsergebnisse in Abb. 5-28i). In den TEM-Abbildungen ist das 'ursprüngliche' Probengebiet im wesentlichen strukturlos, an wenigen Stellen wurden  $\text{ReSi}_{1,75}$ -Kristallite festgestellt (ohne Abb.). Die Morphologie des 'beschußmodifizierten' Probengebiets zeigt viele Kristallite von (10-300) nm Größe in amorpher Matrix (Abb. 5-31). Die Beugungsbilder der Kristallite ließen sich hauptsächlich wie im Beispiel der Abb. 5-31 dem Silizid  $\text{Re}_2\text{Si}$  oder dem  $\text{Re}_5\text{Si}_3$  zuordnen. Damit ist die beschußinduzierte

\* Ein Herabsetzen der *cutoff*-Energie (s. Kap. 2.2. Seite 9) bei T-DYN auf die 0.1 eV der TRIDYN-Simulation führt zu keiner qualitativen Änderung des Simulationsergebnisses.

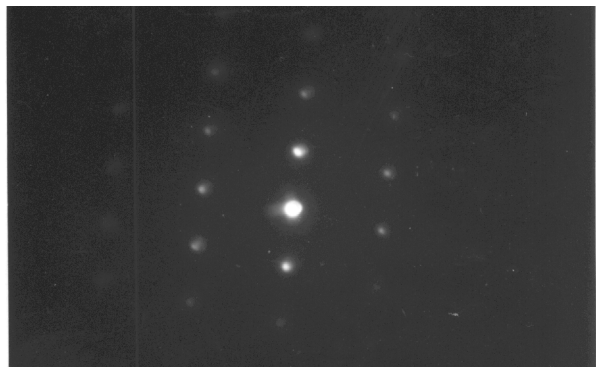
Kristallisation des rheniumreichen Silizids wie an den Re/Si-Grenzflächen (Kap. 5.1.) nachgewiesen. Der Ionenbeschuß begünstigt die Kristallitbildung sowie das Kristallitwachstum, wobei letzteres wegen der Größe der festgestellten Kristallite im Vergleich zur Modifizierungstiefe von etwa 10 nm erst nach dem Ionenbeschuß geschehen sein sollte. Es bleiben jedoch auch amorphe Anteile im Untersuchungsgebiet, weshalb die XPS-Untersuchungen der spektralen Eigenschaften der Sputterprofile (s. nächstes Kap. 5.2.5.) in einem Nahordnungsbild zu interpretieren sind.



— 50 nm

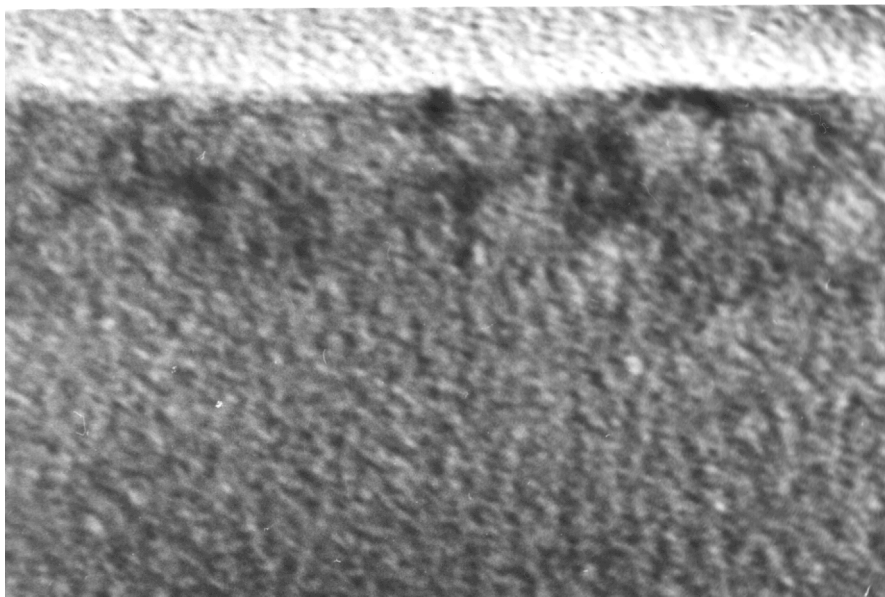
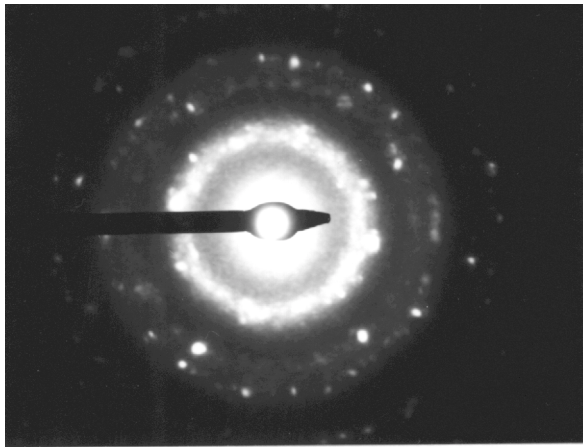
**Abb. 5-31.** Morphologie des 'beschußmodifizierten' Probengebiets der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht

und Mikrobeugung:  
das Punktdiagramm stammt von einem der abgebildeten größeren Kristallite ( $\sim 30$  nm) und ist monoklinem  $\text{Re}_2\text{Si}$ , Zonenachse  $[2\ 1\ 6]$ , zuzuordnen.



Mittels TEM-Hellfeldbildern (ohne Abb.) vom Querschnitt der 'beschußmodifizierten'  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht wurde eine Rest-Schichtdicke von (125-130) nm festgestellt. Von den ursprünglich 210 nm Schichtdicke wurden somit während des XPS-Sputterprofils (80-85) nm abgetragen, was sehr genau mit dem aus Sputterraten bestimmten Abtrag von 83 nm abgetragener Schichtdicke (Abb. 5-26b) übereinstimmt. In Abb. 5-32 ist die Morphologie der Querschnittsprobe zum modifizierten Oberflächenbereich der Schicht abgebildet. Bereiche unterschiedlichen Streuabsorptionskontrasts sind bis in 10 nm Tiefe zu erkennen, unterhalb der 10 nm ist die Matrix gleichmäßig. Die 10 nm stimmen gut mit der simulierten Modifizierungstiefe überein (entspricht Endzustand in Abb. 5-28iii), das Durchlaufen von zwei Maxima der Ir-Konzentration im Tiefenverlauf der *altered layer* wie in der T-DYN-Simulation wird jedoch nicht beobachtet. Nach obigen TEM-Untersuchungen an der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht ist zu erwarten, daß Kristallisation und Kristallitwachstum den Tiefenverlauf und die Struktur der *altered layer* beeinflussen. Der Vergleich von Simulation und TEM-Querschnitt (Abb. 5-28iii, 5-32) zeigt, daß mögliche Phasenbildungen in der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht auf den Tiefenbereich der Ir-Anreicherung beschränkt sind, d. h. bis in die durch die Ir-Rückstoßimplantation vorgegebene Tiefe reichen. Von der Querschnittsprobe konnten keine Beugungsbilder aufgenommen werden,

dafür aber von der abgedünnten Probe. Es wurden Ringdiagramme aufgenommen, die die untersuchten Schichtbereiche als amorph mit eingelagerten Nanokristalliten ausweisen. Die Beugungsuntersuchungen lieferten keine Hinweise auf siliziumreiche Phasen ( $x < 0.5$ ). Ein typisches Beugungsbild zeigt die Abb. 5-32 (oben), das Ringdiagramm wurde mittels Nano-Beugung erhalten. Es stimmt gut mit dem Beugungsmuster von kubischem Ir überein. Der intensive innere Ring im Beugungsbild ist aber auch bei den iridiumreichen Phasen  $\text{Ir}_2\text{Si}$  und  $\text{IrSi}$  dominierend, so daß neben dem Vorliegen von Ir mit den genannten Siliziden im 'beschußmodifizierten' Probengebiet zu rechnen ist.



**Abb. 5-32.** Morphologie des modifizierten Oberflächenbereichs, Bereich der *altered layer*, und daran angrenzender Tiefenbereiche der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht (Querschnittsprobe) nach dem XPS- $\text{Ar}^+$ -Sputterprofil (Abb. 5-26b). Das (Nano-)Beugungsbild (oben) stammt vom 'beschußmodifizierten' Probengebiet der abgedünnten  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht (siehe Text).

### 5.2.5. Faktoranalyse zur spektralen Tiefenprofilanalyse

Mit dem Ziel, die spektralen Eigenschaften während der Bildung der *altered layer* zu untersuchen, wurden Si- und Me-Rumpfniveauspektren der XPS-Sputterprofile der  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten (Abb. 5-25, 5-26) der Faktoranalyse (FA) unterzogen. Die Spektren der kontaminations- sowie oxidbehafteten Oberflächenabschnitte zu Beginn der Sputterprofile wurden von der Analyse ausgeschlossen. Nach Untergrundabzug (s. Kap. 5.1.5.: Shirley-Untergrund für Me-Spektren, linearer Untergrund für Si-Spektren) und Normierung (bzgl. der maximalen Me- bzw. Si-Intensität) wurden die restlichen Spektren zu einer Datenmatrix zusammengestellt. Wie im Kap. 5.1.5. wurden die einzelnen Spektralbereiche bzw. energetischen Einzelregionen zunächst für sich und anschließend in Verkettung analysiert. Für die Sputteruntersuchungen der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht wurden Ir4f- und Si2s-Spektren vom  $\text{Ne}^+$ -,  $\text{Ar}^+$ - sowie  $\text{Kr}^+$ -Sputterprofil sowohl einzeln als auch gemeinsam analysiert. Die FA der jeweiligen Datenmatrix wurde unter den Nebenbedingungen: keine negativen Anteile in den PC-Spektren und  $0 \leq \text{PC-Anteil} \leq 1$  durchgeführt. Die PCs und ihre Anteile an den verketteten Spektren wurden nach den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{Si-Peak der PC-Spektren} &= 1 & (\text{R6}) \\ \sum \text{Anteile der PCs (Sputterzeit)} &= 1 & (\text{R3}) \end{aligned}$$

normiert. Diese Vorgehensweise liefert die (normierten) PC-Anteile am Si-Spektrum und zeigt die Me/Si-Verhältnisse anhand der Intensitäten der Me-Peaks in den PC-Spektren. Die FA-Ergebnisse sind in den Abb. 5-33, 5-34, 5-35, 5-36 dargestellt. Ein wesentlicher Punkt ist, daß sich die Peakformen der Si2s- bzw. Si2p-Spektren der PCs zu den einzelnen Sputterprofilen kaum unterscheiden. Dadurch repräsentieren nach der Normierung (R6) die Me-Peakflächen allein die Me/Si-Verhältnisse der PCs, was wiederum zur Prüfung von Annahmen für die PCs (hypothetische Phasen bekannter Zusammensetzung bzw. Stöchiometrie) nützlich ist.

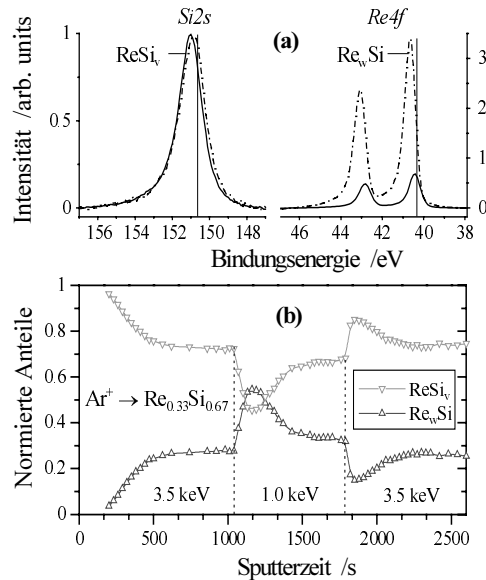
#### **$\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ und $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$**

Für das  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ - und für das  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Sputterprofil reichen zwei PCs zur Erfassung der spektralen Veränderungen (Abb. 5-33, 5-34). Dabei steht die siliziumreiche PC  $\text{MeSi}_V$  für den wenig veränderten Ausgangszustand der Proben, wohingegen die Me-reiche PC  $\text{Me}_W\text{Si}$  mit ihren spektralen Anteilen an die Me-Anreicherung der Sputterprofile (Abb. 5-25) gekoppelt ist.  $\text{MeSi}_V$  repräsentiert annähernd die Disilizidzusammensetzung mit  $x \approx 0.36$  im System Re-Si (Abb. 4-1) bzw. mit  $x \approx 0.33$  im System Fe-Si [Mas 92] und ist durch positive Bindungsenergieverschiebungen ( $\Delta E_B > 0$ ) des Si-Peaks zum Si-Standard (Peaklage mit senkrechter Linie markiert in Abb. 5-33a, 5-34a) ausgezeichnet. Die + 0.4 eV der PC  $\text{ReSi}_V$  stimmen mit dem FA-Ergebnis für die entsprechende PC des Re/Si/Re-Schichtstapels (Abb. 5-13a) überein, welche bereits einer Disilizidbindung zugeordnet werden konnte. Die Diskussion der Peakverschiebung erfordert zusätzliche Untersuchungen nach den Modellannahmen des Kap. 3.2. und bleibt deswegen für Re-Si dem Kap. 5.3.3. bzw. für Fe-Si dem Kap. 5.4.2. vorbehalten.

$\text{Re}_W\text{Si}$  zeigt im Re4f-Spektrum ein  $\Delta E_B > 0$  relativ zum Re-Standard (Peaklage mit senkrechter Linie markiert in Abb. 5-33a). Für den Zusammenhang mit einer Silizidbildung kommt wegen des hohen Re-Anteils nur die Phase  $\text{Re}_2\text{Si}$  mit  $x \approx 0.67$  in Frage, die zudem in den TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte (Abb. 5-31), demgegenüber wurde das Monosilizid  $\text{ReSi}$  (Abb. 4-1) nicht festgestellt. Das hohe Re4f-Signal ist eine Folge der Normierung (R6). Repräsentieren die PCs exakt die Stöchiometrien der genannten Silizide, so ist für  $\text{Re}_W\text{Si}$  das 3.6-fache der Re4f-Intensität von  $\text{ReSi}_V$  zu erwarten. Das FA-Ergebnis in Abb. 5-33a weist einen Faktor fünf auf. Eine Lösung mit dem Faktor 3.6 ist ebenso möglich, aber differenziert weniger im Si2s-Peak. Eine Si2s-Peakseparation von 0.2 eV zwischen den PCs  $\text{ReSi}_V$  und  $\text{Re}_W\text{Si}$  ergab sich wiederum aus der FA zum XPS-Tiefenprofil des Re/Si/Re-Schichtstapels (Abb. 5-13a) und wird auch in Abb. 5-33a wiedergegeben. Da keine

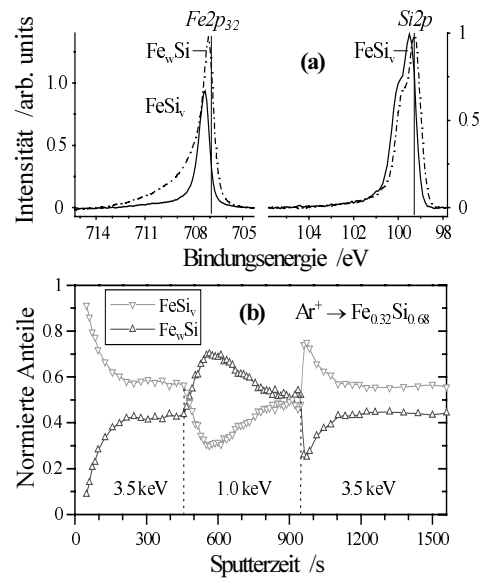
Silizidstandards für vergleichende XPS-Messungen verfügbar waren und nur geringe Peakverschiebungen der betrachteten Rumpfniveaus auftreten, ist das in Abb. 5-33a angegebene Ergebnis akzeptabel.

Entsprechend den Abb. 5-33b und 5-25b stellen sich mit zunehmendem Re-Gehalt mehr  $\text{Re}_w\text{Si}$ -Anteile ein. Nach den TEM-Ergebnissen (Kap. 5.2.4., Abb. 5-31) besteht ein Zusammenhang mit der  $\text{Re}_2\text{Si}$ -Kristallisation, wobei mit Rücksicht auf die amorphen Anteile in den TEM-Untersuchungen  $\text{Re}_w\text{Si}$  als Silizidbindung einer rheniumreichen Nahordnung mit Tendenz zur Kristallisation zu interpretieren ist.



**Abb. 5-33.** FA-Ergebnisse zum XPS-Sputterprofil der  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht (Abb. 5-25b):

- (a) PCs der FA verketteter Si2s- und Re4f-Spektren zugeordnet zu den einzelnen Bindungsenergieregionen, infolge unterschiedlicher Re-Si-Bindungen sind die Peaks relativ zu den Peaklagen von Elementstandards (senkrechte Linien) verschoben (Diskussion siehe Kap. 5.3.3.),
- (b) Normierte Anteile der PCs über der Sputterzeit.



**Abb. 5-34.** FA-Ergebnisse zum XPS-Sputterprofil der  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht (Abb. 5-25a):

- (a) PCs der FA verketteter Fe2p<sub>3/2</sub>- und Si2p-Spektren zugeordnet zu den einzelnen Bindungsenergieregionen, die senkrechten Linien kennzeichnen die Peaklagen von Elementstandards (zu Peakverschiebungen siehe auch Kap. 5.4.2.),
- (b) Normierte Anteile der PCs über der Sputterzeit.

Die PC  $\text{Fe}_w\text{Si}$  zeigt im  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peak ein  $\Delta E_B > 0$  relativ zum Fe-Standard (Peaklage mit senkrechter Linie markiert in Abb. 5-34a), aber mit +0.2 eV eine kleinere Peakverschiebung als die siliziumreiche PC  $\text{FeSi}_v$  mit +0.4 eV. Repräsentieren die PCs die Stöchiometrien der Silizide  $\text{FeSi}$  bzw.  $\text{FeSi}_2$  [Mas 92], so ist für  $\text{Fe}_w\text{Si}$  das Doppelte der  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Intensität von  $\text{FeSi}_v$  zu erwarten. Das  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peakflächenverhältnis in Abb. 5-34a ist tatsächlich zwei. Demnach führt die Fe-Anreicherung im Sputterverlauf von Disilizidverhältnissen zu Monosilizidkonfigurationen. Wie signifikant dies ist, wird sich in Kap. 5.4. zeigen, wenn größere Fe-Konzentrationsbereiche als im  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Sputterprofil (Abb. 5-25a) überstrichen werden. Im Unterschied zur Analyse verketteter Si2s- und Re4f-Spektren (Abb. 5-33) sind bei der Analyse des Sputterprofils der  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht (Abb. 5-34) die unterschiedlichen kinetischen Energien von  $\text{Fe}2p_{3/2}$ - und Si2p-Elektronen zu beachten, die zu Informationstiefen

von etwa 3 nm bzw. ca. 4 nm führen (Kap. 3.1., Gleichung (S9)). Trotz dem Unterschied im Analysegebiet konnte in den Faktoranalysen der Einzelenergieregionen (ohne Abb.) kein signifikanter Unterschied zur Abb. 5-34 nachgewiesen werden. Eventuelle Abweichungen in tieferen Atomlagen von den Verhältnissen in den obersten 3 nm (z. B. Abb. 5-30) haben keinen Einfluß auf das FA-Ergebnis.

### **Ir<sub>0.36</sub>Si<sub>0.64</sub>**

Ir-Si ist von den betrachteten binären Me-Si-Systemen das komplizierteste, es existieren viele thermodynamisch stabile Phasen [Mas 92], aber auch metastabile Phasen [Kur 99], und der iridiumreiche Konzentrationsbereich (> 50 at.% Ir) ist noch nicht aufgeklärt. Zur Reproduktion der elektronischen Besonderheiten der Ir<sub>0.36</sub>Si<sub>0.64</sub>-Sputterprofile (Abb. 5-25c, 5-26) sind drei PCs erforderlich. Um Artefakte auszuschließen, wurden die vergleichbaren Sputterprofile mit den unterschiedlichen Edelgasionen (Abb. 5-26) zunächst einzeln analysiert. In allen drei Fällen wurden die gleichen charakteristischen PC-Spektren festgestellt, daher kann von einer gemeinsamen Hauptkomponenten-Basis ausgegangen werden. Diese PC-Basis kann aus einer gemeinsamen FA der Sputterprofile sicherer bestimmt werden und ermöglicht zudem den direkten Vergleich der Sputterprofile über die PC-Anteile. Die Si2s-Peaks der PCs sind gegenüber der Peaklage eines Si-Standards positiv verschoben, wobei die PC Ir<sub>w</sub>Si mit  $\Delta E_B = +0.6$  eV die größte Verschiebung zeigt (Abb. 5-35). Zudem weist Ir<sub>w</sub>Si die gleichen Ir4f-Peaklagen wie ein Ir-Standard auf. Die PC Ir<sub>n</sub>Si ist demgegenüber um  $\Delta E_B = -0.3$  eV in den Ir4f-Peaklagen verschoben.

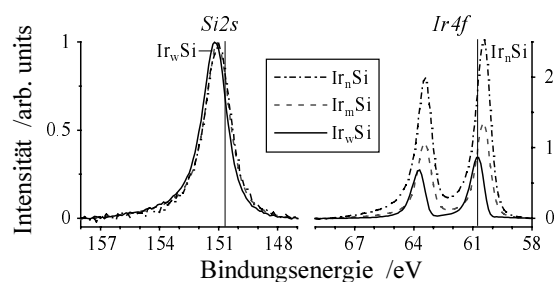
In den TEM-Untersuchungen (s. Kap. 5.2.4.) konnten keine siliziumreichen Phasen festgestellt werden, und die Sputterprofile in Abb. 5-26 beginnen alle erst bei einem Ir-Atomanteil von etwa 0.5. Demzufolge ist es plausibel, Ir<sub>w</sub>Si der stöchiometrischen Phase IrSi zuzuordnen bzw. wegen der amorphen Anteile (Abb. 5-32) Ir<sub>w</sub>Si als Monosilizidbindung in atomarer Nahordnung zu interpretieren. Mit dieser Interpretation ergibt sich anhand der Ir4f-Peakflächenverhältnisse in Abb. 5-35 als Deutung der PCs:

PC Ir <sub>w</sub> Si:	IrSi	erste Ir-Anreicherung, bereits modifiziert
PC Ir <sub>m</sub> Si:	Ir <sub>2</sub> Si	Silizidbindung durch weitere Ir-Anreicherung
PC Ir <sub>n</sub> Si:	Ir <sub>4</sub> Si	neue "elektronische Phase".

Die Zuordnung der PCs Ir<sub>w</sub>Si und Ir<sub>m</sub>Si wird durch die TEM-Untersuchungen an der mit 3.5keV-Ar<sup>+</sup>-Ionen gesputterten Ir<sub>0.36</sub>Si<sub>0.64</sub>-Schicht unterstützt. Nach den Beugungsaufnahmen (Abb. 5-32) wäre noch metallisches Iridium zu erwarten und entsprechend der Ir4f-Peaklagen eines Ir-Standards scheint eine Zusammenhang mit der PC Ir<sub>w</sub>Si zu bestehen. Demnach müßte aber der Ir-Si-Verbindung zum PC Ir<sub>w</sub>Si ein geringerer Ir-Atomanteil als 0.5 zugeordnet werden, was wiederum eine vom Ir-Standard abweichende Ir4f-Peaklage zur Folge hat (s. Kap. 5.3.4.). Folglich ist das in den TEM-Untersuchungen für die Ir<sub>0.36</sub>Si<sub>0.64</sub>-Schicht nachgewiesene Ir im mittels XPS untersuchten unmittelbaren Oberflächenbereich (~ 4 nm Schichtdicke) an Si gebunden.

Für die Zuordnung der PC Ir<sub>n</sub>Si ist zu bemerken, daß im Gegensatz zu IrSi und Ir<sub>2</sub>Si eine Phase der Stöchiometrie Ir<sub>4</sub>Si bisher nicht bekannt ist [Mas 92]. Für das gegenwärtig iridiumreichste Silizid Ir<sub>3</sub>Si ist der Iridiumgehalt der PC Ir<sub>n</sub>Si (relativ zu Ir<sub>w</sub>Si) allerdings zu groß. Bei Betrachtung der PC-Anteile mit der Sputterzeit (Abb. 5-36) könnte die PC Ir<sub>n</sub>Si auch als Ir<sub>2</sub>Si mit Einlagerung von Ir auf Zwischengitterplätzen statt der hypothetischen Phase Ir<sub>4</sub>Si aufgefaßt werden.



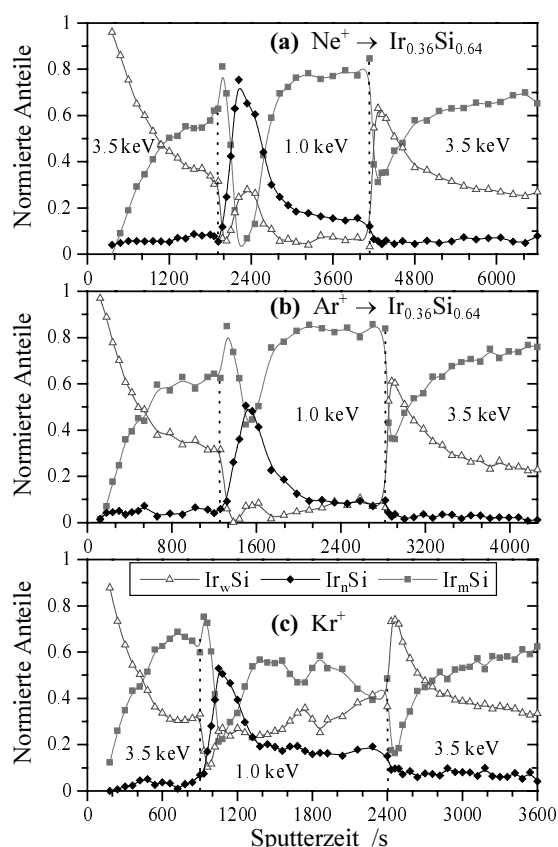


**Abb. 5-35.** PCs der FA zu den Sputterprofilen der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht (Abb. 5-26):

die PC-Spektren sind den gemessenen  $\text{Si}2s$ - und  $\text{Ir}4f$ -Bindungsenergieregionen zugeordnet, die senkrechten Linien kennzeichnen die Peaklagen von Elementstandards.

**Abb. 5-36.** Normierte Anteile der PCs der

Abb. 5-35 über der Sputterzeit für die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht zur Darstellung der Beschußmodifizierung in Abhängigkeit von der Ionenenergie und von der Edelgasionen-art (Ionenmasse) für (a)  $\text{Ne}^+$ -Beschuß, (b)  $\text{Ar}^+$ -Beschuß und (c)  $\text{Kr}^+$ -



Die beiden 3.5keV-Abschnitte der Sputterprofile werden hinreichend mit den ersten beiden PCs beschrieben (Abb. 5-36). Ausgehend vom ungesputterten Target ist die Anreicherung von PC  $\text{Ir}_m\text{Si}$  im Sputtergleichgewicht für  $\text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne}$ . Die Modifizierung ist für Kr innerhalb der Analysentiefe am größten in Übereinstimmung mit der Energieabgabe innerhalb der kleinsten Modifizierungstiefe (ca.  $3 \times \bar{z}$ ) der betrachteten Edelgasionen (Tab. 5-5).

PC  $\text{Ir}_n\text{Si}$  ist nur im 1keV-Abschnitt der Sputterprofile wesentlich (Abb. 5-35, 5-36). Der 1keV-Abschnitt der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Sputterprofile (Abb. 5-26) beginnt mit dem Vordringen der Ionen in die durch den 3.5keV-Beschuß iridiumangereicherte Zone. Nach kurzer Sputterzeit mit weiterer Anreicherung von  $\text{Ir}_m\text{Si}$  und Abbau von  $\text{Ir}_w\text{Si}$  verliert  $\text{Ir}_m\text{Si}$  seine Dominanz.  $\text{Ir}_n\text{Si}$  wird bestimmend für die Elektronenstruktur, wobei die iridiumangereicherte Schicht so dünn wird, daß auch ein geringer Anstieg des  $\text{Ir}_w\text{Si}$ -Beitrags vom wenig modifizierten Gebiet zu verzeichnen ist. Aus letzterem beginnt der Aufbau eines neuen Sputtergleichgewichts. Die dicke durch den  $\text{Ne}^+$ -Beschuß modifizierte Zone (Tab. 5-5) liefert die höchsten  $\text{Ir}_n\text{Si}$ -Anteile mit einem Absinken von  $\text{Ir}_m\text{Si}$  auf Null. Es ist davon auszugehen, daß die analog zu Abb. 5-28 tieferliegende Ir-Anreicherung des 3.5keV-Abschnitts erst durch den 1keV-Beschuß in die XPS-Informationstiefe gelangt und zu  $\text{Ir}_n\text{Si}$  führt. Wenn es sich bei  $\text{Ir}_n\text{Si}$  um das Signal für eine Silizidbildung handelt, dann dient die tieferliegende Ir-Anreicherung faktisch als Kristallisationsherd. Die maximalen  $\text{Ir}_n\text{Si}$ -Anteile von  $\text{Ar}^+$ - und  $\text{Kr}^+$ -Beschuß sind etwa gleich. Die etwas dünnere durch den  $\text{Kr}^+$ -Beschuß modifizierte Zone wird zudem mit gegenüber dem  $\text{Ar}^+$ -Beschuß geringerer mittlerer Eindringtiefe  $\bar{z}$  abgebaut (Tab. 5-5) und ermöglicht daher hohe Beiträge des wenig modifizierten Gebiets ( $\text{Ir}_w\text{Si}$ -Anteile). Im Gegensatz zum  $\text{Ne}^+$ - und zum  $\text{Ar}^+$ -Beschuß stellt sich kein *steady-state* beim 1keV- $\text{Kr}^+$ -Beschuß ein, trotz des relativ waagerechten Einlaufens der  $\text{Ir}_n\text{Si}$ -Anteile variieren die  $\text{Ir}_w\text{Si}$ - und die  $\text{Ir}_m\text{Si}$ -Anteile. Nach den TEM-Ergebnissen ist dies ein Hinweis auf Keimbildungs- und Kristallitabbauprozesse, die wegen der geringen Modifizierungstiefe im wesentlichen innerhalb der XPS-Informationstiefe stattfinden.



Als Fazit ist festzustellen, daß sich die Abhängigkeit von der Ionenmasse in der elektronischen Struktur deutlicher zeigt als in den Konzentrationsverläufen. Dies unterstreicht die Bedeutung chemischer Bindungen für den Sputterprozeß. Besonders anschaulich wird dies in den FA-Ergebnissen, wenn die Modifizierungstiefe für den Ionenbeschuß innerhalb der XPS-Informationstiefe liegt, anscheinend führen Kristallisationseffekte zur Variation der elektronischen Struktur im Oberflächenbereich und verhindern dabei die Einstellung eines Sputtergleichgewichts.

### 5.2.6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

In XPS-Sputterexperimenten an  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Schichten ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Re}, \text{Ir}$ ) wurden Me-Anreicherungen festgestellt. Zur Untersuchung dieses Phänomens wurde die Masse der Edelgasionen und die Ionenenergie variiert, wobei letztere den größeren Einfluß zeigt.

Qualitative Betrachtungen zum Sputterverhalten der Me-Si-Targets weisen auf massen- und bindungsspezifische Vorzugseffekte hin. Statische TRIM-Computersimulationen ergeben Ioneneindringtiefen, die beim 1keV-Ionenbeschuß im Vergleich zum 3.5keV-Ionenbeschuß halbiert werden. Entsprechend werden auch die beschußinduzierten Störungstiefen gerade halbiert. Modifizierungen der  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Targets sind laut den statischen TRIM-Simulationen bis in eine Tiefe von etwa dem Dreifachen der Ioneneindringtiefe zu erwarten. Für den Oberflächenabtrag ist der  $\text{Ne}^+$ -Beschuß ungünstig wegen der großen Eindringtiefe der  $\text{Ne}^+$ -Ionen und der somit großen Störungstiefe bei herabgesetzter Zerstäubungsausbeute.

Zur Berücksichtigung des Einflusses der XPS-Informationstiefe auf die Me-Anreicherungen in den Sputterexperimenten wurde die Bildung der *altered layer* mittels ergänzenden elektronischen Verlustanalysen sowie dynamischen Monte-Carlo-Simulationen untersucht. Mit T-DYN wird für die  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ - und die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht sowohl das Übergangsverhalten zwischen niedriger und hoher Ionenfluenz als auch beim Wechsel der Ionenenergie qualitativ richtig wiedergegeben. Für die  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht kann erst eine TRIDYN-Simulation die experimentellen Ergebnisse korrekt beschreiben. Als wichtig wird angesehen, daß durch die hohe Oberflächenempfindlichkeit der XPS-Messungen nur der unmittelbare Oberflächenbereich zugänglich ist, während die *altered layer* zumeist in tiefere Regionen reicht. Die Modellvorstellungen zur Bildung der *altered layer* werden zusammen mit Literaturaussagen diskutiert. Zur Prüfung dieser Modellvorstellungen bzw. zum experimentellen Nachweis von Simulationsergebnissen sind ergänzende Methoden einzusetzen (siehe auch Kap. 5.4.).

Mit TEM-Untersuchungen gelang es, den mit 3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionen beschußmodifizierten Oberflächenbereich der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht abzubilden. Die Modifizierungstiefe beträgt etwa 10 nm in Übereinstimmung mit den TRIM-Simulationen. Für den Tiefenbereich der beschußinduzierten Phasenbildung zwischen den zur Verbindungsbildung neigenden Targetatomen ist die Me-Implantationstiefe (Rückstoß) zu beachten. Die Phasenbildung wurde mit Beugungsaufnahmen für die  $\text{Re}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ - als auch für die  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht nachgewiesen. Allerdings wurden auch größere Bereiche dem Ausgangszustand der Schichten entsprechend mit diffusem Beugungsbild festgestellt. Dies bedeutet, daß die elektronischen Veränderungen in den XPS-Messungen in einem Nahordnungsbild zu erklären sind und läßt Untersuchungen zum Ausgangszustand bei mit geringer Ionenfluenz modifizierten Proben (Oberflächen-reinigung) möglich erscheinen.

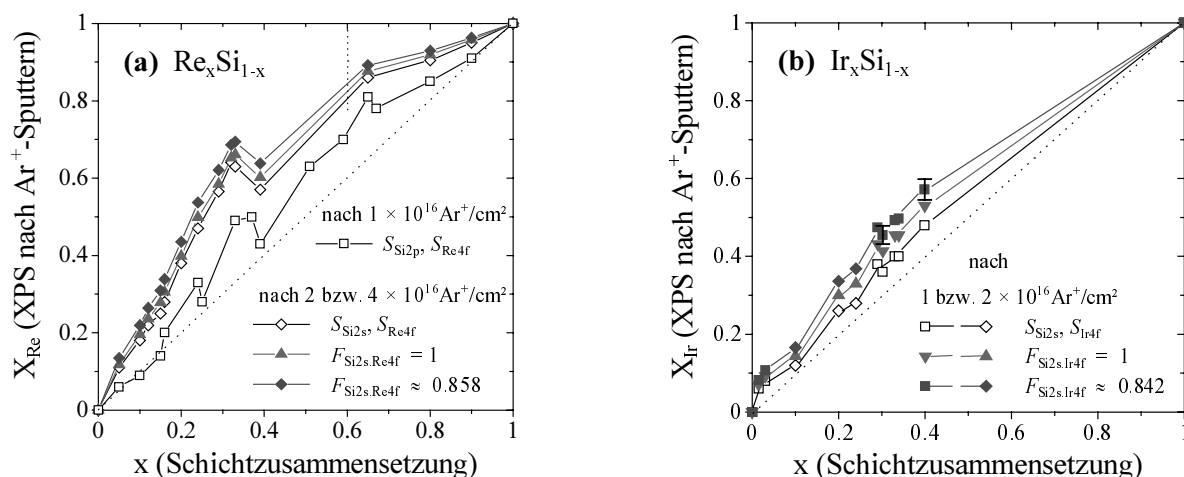
Nach den Ergebnissen der TRIM-Simulationen und der TEM-Untersuchungen sind (chemische) Bindungseffekte in den XPS-Sputterprofilen zu berücksichtigen. Die XPS-Spektren werden vorteilhaft mit der Faktoranalyse (FA) bewertet. In den Sputterprofilen aller untersuchten Proben ließ sich jeweils eine PC extrahieren, die näherungsweise die elektronischen Ausgangsspektren der Proben wiedergibt. Die Beschußmodifizierung zeigt sich in den Verläufen der PC-Anteile deutlicher als in den Konzentrationsveränderungen. Ir-Si ist von den betrachteten binären Me-Si-Systemen das komplizierteste. Gegenüber der

Beschußmodifizierung der  $\text{Re}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ - sowie der  $\text{Fe}_{0,32}\text{Si}_{0,68}$ -Schicht ist ein zusätzliches (iridiumreiches) Basisspektrum im Fall der  $\text{Ir}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$ -Schicht erforderlich, um die XPS-Daten mittels Faktoranalyse zu reproduzieren. Die Basisspektren können in dem durch die TEM-Untersuchungen vorgegebenen Nahordnungsbild bestimmten Silizidbindungen zugeordnet werden. Die Bevorzugung bestimmter atomarer Me-Si-Nachbarschaften bzw. die Ausbildung von Silizidbindungen entsprechend des Me-Angebots begünstigt die Kristallisation und wirkt auf das Sputterverhalten zurück. Liegt die Modifizierungstiefe innerhalb der XPS-Informationstiefe wie im Fall des  $1\text{keV-Kr}^+$ -Beschusses, so stellt sich kein Gleichgewichtszustand der elektronischen Struktur ein. Die Anteile elektronischer Zustände variieren mit zunehmender Sputterzeit, was wahrscheinlich durch Kristallisationseffekte verursacht wird, die wiederum die Einstellung eines Sputtergleichgewichts verhindern.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß der Standardionenbeschuß mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen von 3.5 keV Energie am günstigsten zur Oberflächenpräparation der  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten für die XPS-Untersuchungen ist. Ionenstrahlparameter wie niedrige Ionenenergien und große Ionenmassen, die für Tiefenprofiluntersuchungen als günstig angesehen werden [Hof 93], haben sich für Me-Si-Proben wegen der großen Me-Anreicherungen und der Verbindungsbildungen im Oberflächenbereich als ungünstig erwiesen.

### 5.3. $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Me = Re, Ir, Cr) nach Oberflächensäuberung mit $\text{Ar}^+$ -Ionen

#### 5.3.1. Die Konzentrationskala



**Abb. 5-37.** XPS- $X_{\text{Me}}$ -Atomanteile in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung für (a)  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten und (b)  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten nach Oberflächensäuberung mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen von 3.5 keV Energie (weitere Erläuterungen siehe Text). Die  $X_{\text{Me}}$  wurden nach dem Modell der homogenen Durchmischung berechnet bzgl. Empfindlichkeitsfaktoren  $S_{\text{Me}}, S_{\text{Si}}$  und bzgl. Elementstandards sowohl ohne ( $F_{\text{Me.Si}} = 1$ ) als auch mit Matrixkorrektur (s. Kap. 3.1., Anhang 7.1.).

Me-Anreicherungen, wie sie im Kapitel 5.2. für Schichten nahe der Disilizidzusammensetzung festgestellt wurden, treten nach dem Ionenbeschuß mit  $3.5\text{keV-Ar}^+$ -Ionen im gesamten Konzentrationsbereich  $0 < x < 1$  der  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten auf (Abb. 5-37). Selbst nach der geringen für den Kontaminationsabtrag erforderlichen Ionenfluenz von etwa  $1 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$  ist der aus den XPS-Messungen ermittelte Atomanteil  $X_{\text{Me}}$  (s. Kap. 3.1., Gleichung (S6)) größer als das  $x$  der ursprünglichen Schichtzusammensetzung. In Abb. 5-37 ist zu erkennen, daß bei vergleichbarer Schichtzusammensetzung und Ionenfluenz mehr Re als Ir angereichert wird. Mit

Bezug auf die Sputterexperimente (Abb. 5-25b, c, 5-26b) ist dies der verzögerten Einstellung des Sputtergleichgewichts in den  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zuzuschreiben, wobei nach Kap. 5.2.4. strukturelle Veränderungen im Oberflächenbereich induziert werden (Abb. 5-32). Andererseits treten in Abb. 5-37a Ausgangszusammensetzungen von  $0.3 \leq x \leq 0.35$  bei den  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten durch die Bildung erhöhter Re-Anteile hervor. Das argonbeschossene  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichtsystem scheint für den angegebenen Konzentrationsbereich schneller zur Zusammensetzung des rheniumreichen Silizids  $\text{Re}_2\text{Si}$  ( $x \approx 0.67$ ) zu streben.

In Abb. 5-37a sind Ergebnisse der ersten Meßserie sowie einer Wiederholungsmeßserie für die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten dargestellt. Die Wiederholungsmessungen erforderten insbesondere für die rheniumreichen Schichten ( $x > 0.6$ ) eine höhere Ionenfluenz ( $4 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ) zum Kontaminationsabtrag. In Abb. 5-37b sind Ergebnisse für unterschiedlich hergestellte  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Kap. 4.2.) gemeinsam aufgeführt. Nach der unterschiedlichen Ionenfluenz zur Oberflächensäuberung für cogesputterte ( $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ) und für elektronenstrahlgedampfte Schichten ( $2 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ) ist kein Unterschied im Ir-Anreicherungsverhalten mit  $x$  zu erkennen. Die mit Fehlerbalken angegebenen Werte für  $X_{\text{Ir}}$  wurden bei einer Wiederholungsmessung cogesputterter Schichten (nach gleicher Ionenfluenz von  $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ) reproduziert.

Die bzgl. Elementstandards ermittelten  $X_{\text{Me}}$  in den Abb. 5-37a, b weichen vor der Matrixkorrektur um weniger als 10 % von den bzgl. den Empfindlichkeitsfaktoren  $S_{\text{Me}}, S_{\text{Si}}$  ermittelten Werten ab. Korrespondierend mit den Aussagen zur Konzentrationsbestimmung für die  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Sputterprofile (Kap. 5.2.2.) werden nachfolgend die XPS-Ergebnisse auf die matrixkorrigierten  $X_{\text{Me}}$  bezogen.

### 5.3.2. Ergebnisse von Mikro- und Nanostrukturuntersuchungen an $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten

Die Oberflächentopographie ausgewählter  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten ist in den REM-Abbildungen 5-38a-d dokumentiert. Siliziumreiche Schichten mit  $0 \leq x \leq 0.38$  zeigten glatte Oberflächen und keine Topographieentwicklung durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß (Abb. 5-38a). Rheniumreiche Proben ( $x > 0.5$ ) wiesen dagegen bereits ohne Ionenbeschuß geometrische Oberflächenstrukturen auf, die als Kristallitinseln (jeweils mehrere Kristallite) zu identifizieren sind (Abb. 5-38b, d). Durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß nimmt die Kristallitbedeckung der Oberfläche zu, es erscheinen zahlreiche kleinere Kristallitanhäufungen zwischen den ursprünglichen Kristallitinseln, welche wiederum durch den Ionenbeschuß abgebaut werden (Abb. 5-38c, e).

Neben dem ionenstrahlinduzierten Kristallitwachstum besteht die Möglichkeit, daß die erhöhte Kristallitbedeckung durch bloßes Freilegen von Kristalliten mit dem Schichtabbau entsteht. Die Klärung dieser Problematik sowie der Frage, um welche Phasen es sich handelt, bleibt wiederum den TEM-Untersuchungen vorbehalten und erfordert das Ionendünnen zur Probenpräparation.

In den Abb. 5-39, 5-40, 5-41 sind Ergebnisse von TEM-Untersuchungen an 'ursprünglichen' und an 'beschußmodifizierten' Probengebieten dargestellt.

Eine  $\text{Re}_{0.10}\text{Si}_{0.90}$ -Schicht ist im Ausgangszustand amorph (Abb. 5-39a). Mit dem  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß unter XPS-Bedingungen wurde die nominelle Re-Konzentration von  $x = 0.10$  auf  $X_{\text{Re}} = 0.23$  (3.5keV-Sputtergleichgewicht) erhöht. Das Beugungsbild 5-39b vom 'beschußmodifizierten' Probengebiet unterscheidet sich deutlich von der Abb. 5-39a, zumindest hat sich die Nahordnung durch den Ionenbeschuß verändert. Dominierend ist ein diffuser innerer Ring, der etwa dem (002)-Reflex von kristallinem  $\text{ReSi}_{1.75}$  entspricht. Das Hellfeldbild 5-39c deutet an, daß sich Nanokristallite gebildet haben. Wegen des diffusen Charakters des Ringdiagramms (Abb. 5-39b) können es jedoch nur wenige sein oder, wie nach Kap. 5.2. zu erwarten, die Nanokristallite liegen nur in einer dünnen Oberflächenzone (der *altered layer*) mit geringem Anteil am streuenden Volumen vor.

**Abb. 5-38.**

Oberflächentopographie von  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten bei Normalbetrachtung im REM (Primärelektronenstrahl parallel zur Probennormale).

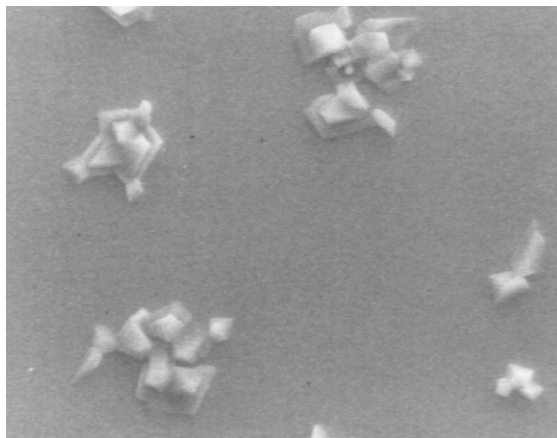
(a), (c) und (e) nach  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß mit der zum Bild angegebenen Ionenfluenz,

(b) und (d) rheniumreiche Schichten im Ausgangszustand.

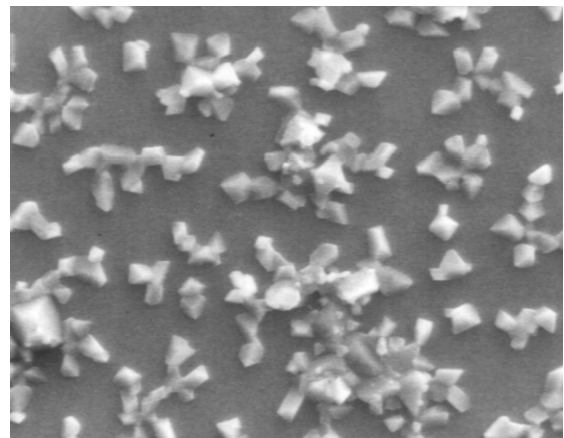
— 5  $\mu\text{m}$



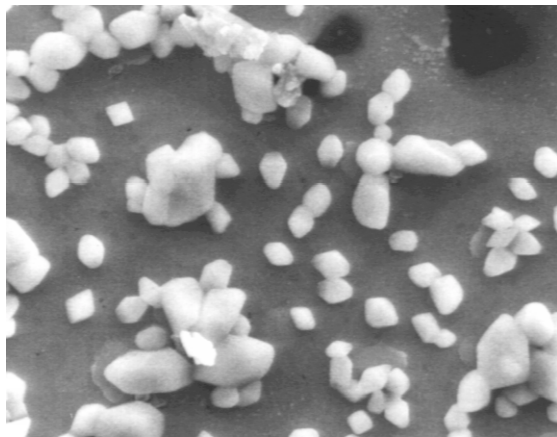
(a)  $\text{Re}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$  nach  $1 \times 10^{17} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$



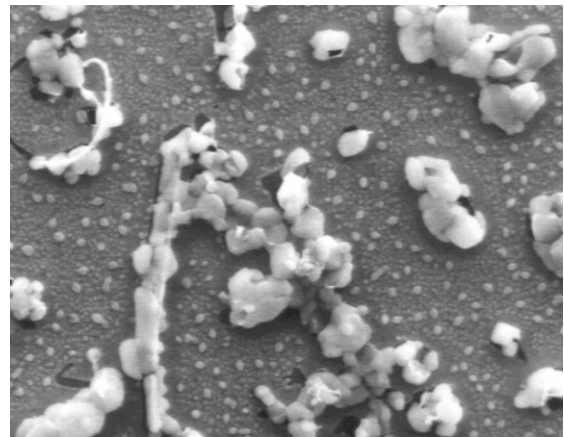
(b)  $\text{Re}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$



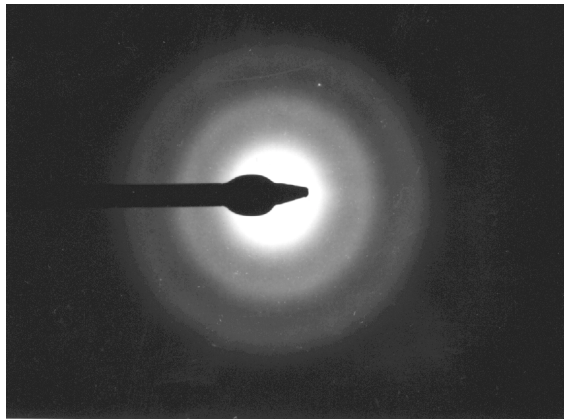
(c)  $\text{Re}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  nach  $6 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$



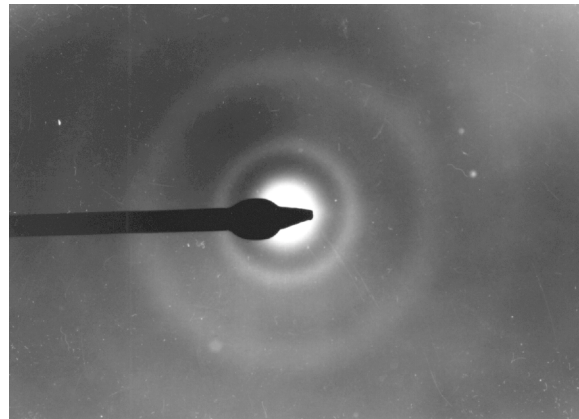
(d)  $\text{Re}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$



(e)  $\text{Re}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$  nach  $6 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$



(a)



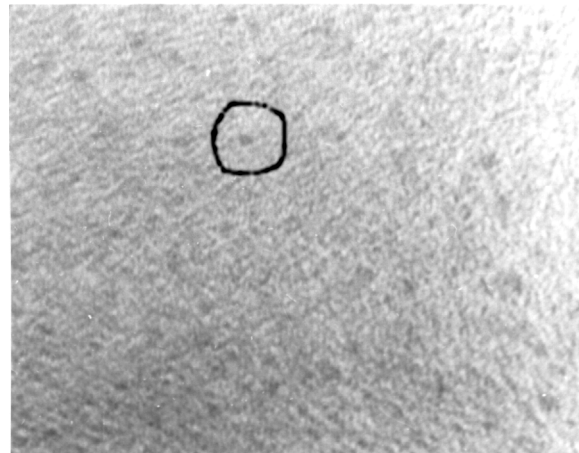
(b)

**Abb. 5-39.** Ergebnisse von Untersuchungen  
Mit TEM an der  $\text{Re}_{0.10}\text{Si}_{0.90}$ -Schicht:

(a) Beugungsbild vom 'ursprünglichen' Probengebiet (Ausgangszustand), diffuses Ringdiagramm ähnlich dem amorphen Si

(b) Beugungsbild vom 'beschußmodifizierten' Probengebiet, innerer, diffuser Ring stimmt mit (002)-Reflex von kristallinem  $\text{ReSi}_{1.75}$  überein

(c) Hellfeldbild vom 'beschußmodifizierten' Probengebiet mit Strukturen von weniger als 5 nm Größe, es könnte sich um  $\text{ReSi}_{1.75}$ -Nanokristallite handeln.



(c)

10 nm

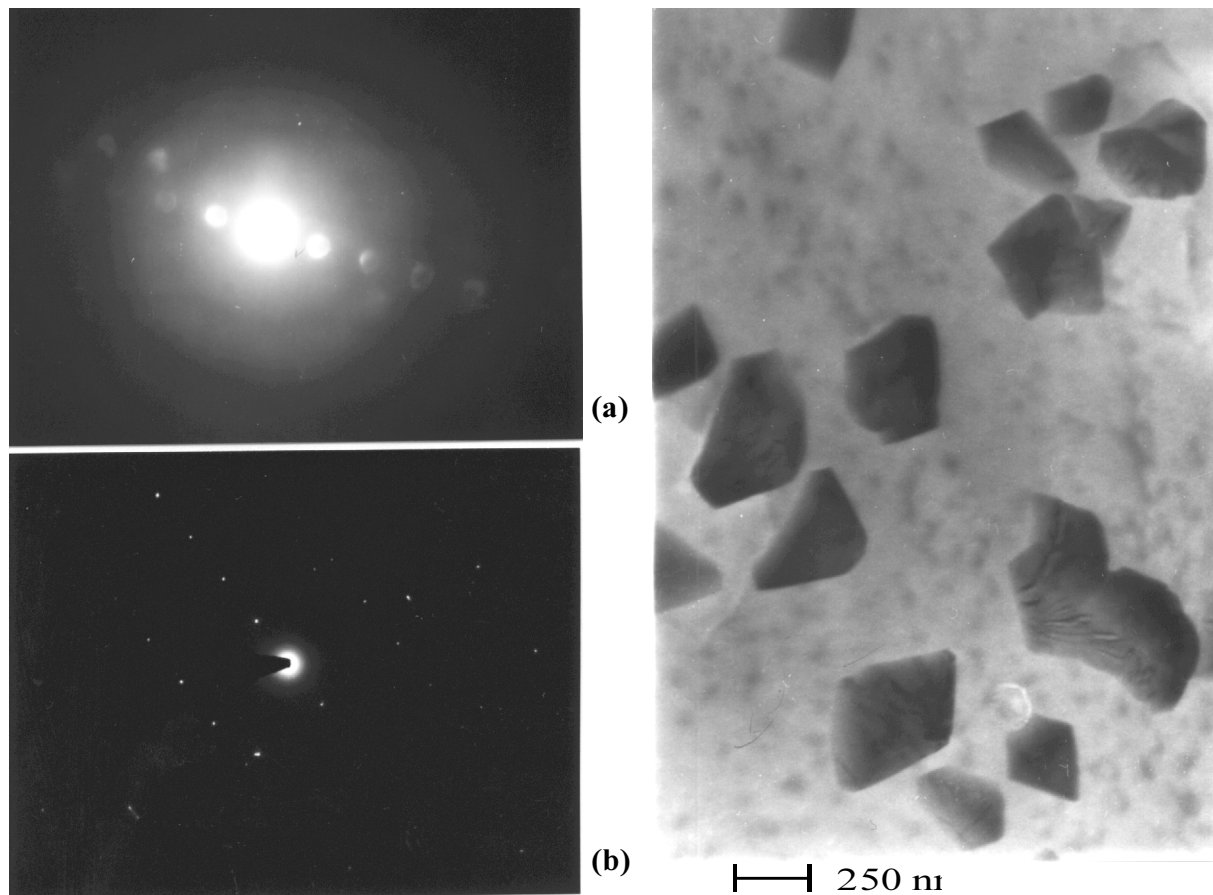
Die rheniumreiche  $\text{Re}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$ -Schicht zeigt im Ausgangszustand Kristallite einer Größe zwischen  $(0.1-0.8) \mu\text{m}$ , die in einer nahezu strukturlosen Matrix eingebettet sind (Abb. 5-40, siehe auch Abb. 5-38d). Die Beugungsaufnahmen lassen sich den Phasen tetragonales  $\text{Re}_5\text{Si}_3$  (Abb. 5-40a, Kristallit in amorpher Matrix) oder monoklines  $\text{Re}_5\text{Si}_3$  (Abb. 5-40b, Einkristall) zuordnen.

Das 'beschußmodifizierte' Probengebiet zeigt eine signifikant andere Morphologie (Abb. 5-41, vgl. auch Abb. 5-38e). Im wesentlichen sind drei unterschiedliche Bereiche sichtbar: (1) gleichmäßig grau erscheinende mikrometergroße Bereiche sind amorph (Abb. 5-41a) und rheniumarm, (2)  $(0.08-0.3) \mu\text{m}$  große, dunkel erscheinende und großflächig strukturierte Bereiche sowie (3) Lücken von ca.  $0.3 \mu\text{m}$  Größe in den letztgenannten Bereichen mit feinerer Strukturierung. Die Bereiche (2) und (3) sind kristallin (Abb. 5-41b, c). Mit den Beugungsbildern werden Überlagerungen der Silizidphasen  $\text{Re}_5\text{Si}_3$  sowie  $\text{ReSi}_{1.75}$  mit der Mischkristallphase  $\text{Re}_9\text{Si}$  (s. Kap. 4.1., Abb. 4-1) bzw. mit Re nachgewiesen. Im Vergleich zum Ausgangszustand (Abb. 5-40) führt der Ionenbeschuß zur Kristallisation von  $\text{ReSi}_{1.75}$  (Abb. 5-41c),  $\text{Re}_9\text{Si}$  und/oder Re. Gegenüber der Abb. 5-40 nimmt die mittlere Kristallitgröße ab und die Kristallitdichte zu, wie bereits aus den Topographiestudien an den Probenoberflächen ersichtlich war (Abb. 5-38).

Insgesamt sind die TEM-Untersuchungsgebiete rheniumärmer als die nominelle Ausgangskonzentration von  $x = 0.90$ , laut den XPS-Messungen wurde aber ein  $X_{\text{Re}} = 0.97$  nach der Ionenfluenz von  $6 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  bestimmt. Diese scheinbare Diskrepanz zeigt an, daß die TEM-Untersuchungen das XPS-Analysegebiet nicht ausschließlich erfassen, es werden dickere



Schichten als die obersten 4 nm der Probe begutachtet. Die TEM-Ergebnisse besagen weiter, daß die rheniumreiche Schicht mit dem Si-Substrat unter Überwindung der Oxid-zwischenschicht (oxidiertes Substrat) reagiert hat. Sowohl das Überwinden der Oxidschicht als auch die Silizidbildung werden durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß begünstigt. Die beschußinduzierte Silizidbildung wurde bereits im Kapitel 5.1.3. nachgewiesen. Nach der Diskussion in Kapitel 5.1.4. sollte das Disilizid  $\text{ReSi}_{1.75}$  in den obersten 4 nm bei einem  $X_{\text{Re}} = 0.97$  nicht auftreten, sondern das rheniumreiche Silizid neben metallischem Rhenium. Die Neigung der  $\text{Re}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$ -Schicht zur Bildung des rheniumreichen Silizids ohne den Ionenbeschuß (Abb. 5-38d, 5-40) spricht für diese Diskussion und damit für das EHF-Modell (Kap. 5.1.4., Abb. 5-8).



**Abb. 5-40.** Morphologie des Ausgangszustands der  $\text{Re}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$ -Schicht sowie Beugungsbilder: (a) von einem kleineren Kristallit, tetragonales  $\text{Re}_5\text{Si}_3$ , Zonenachse  $[0\ 0\ 1]$   
(b) Punktdiagramm eines größeren Kristallits, monoklines  $\text{Re}_5\text{Si}_3$ , Zonenachse  $[4\ -1\ 3]$ .

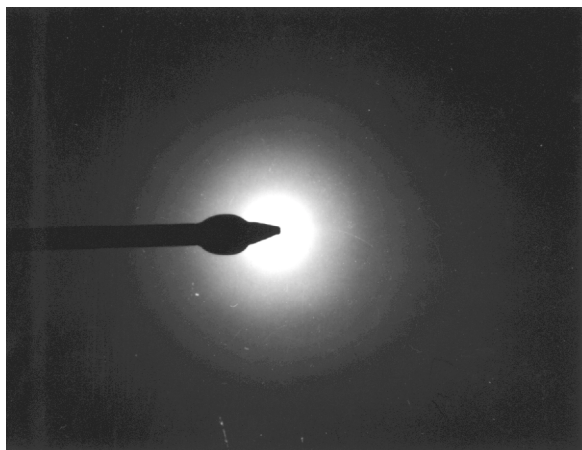
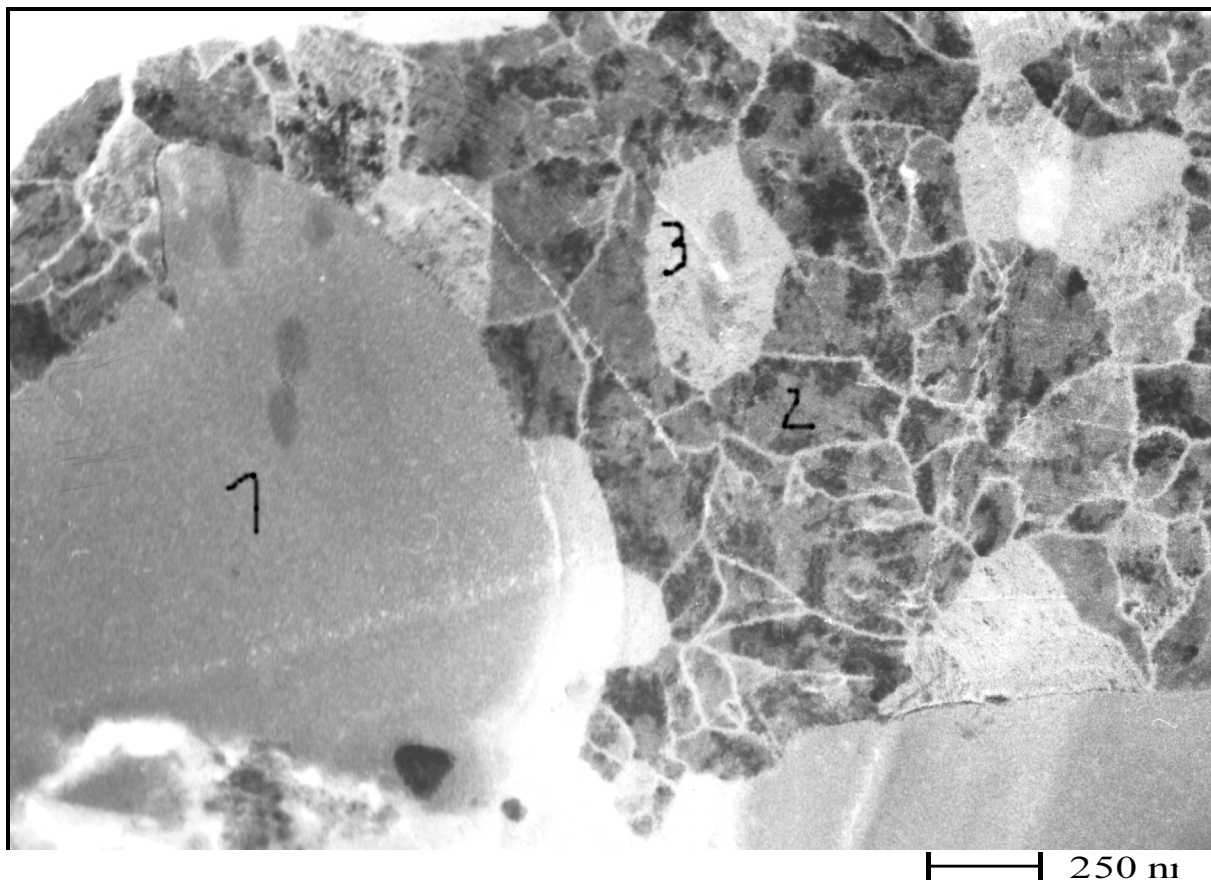
**Abb. 5-41.** siehe nächste Seite:

Morphologie des 'beschußmodifizierten' Probengebiets der  $\text{Re}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$ -Schicht mit den drei unterschiedlichen Bereichen (1), (2) und (3) (siehe Text).

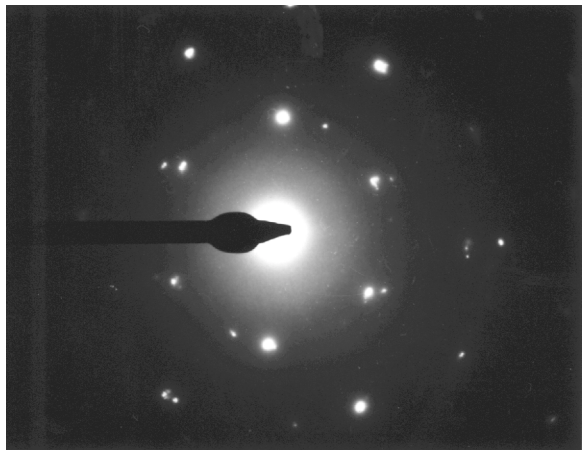
(a) Beugungsbild aus Bereich (1), amorphe Re-Si-Schicht mit Si-O-Anteilen

(b) Punktdiagramm aus Bereich (2), starke Reflexe von tetragonalem  $\text{Re}_5\text{Si}_3$ , Zonenachse  $[1\ 0\ 3]$ , schwache Reflexe von Re bzw.  $\text{Re}_9\text{Si}$ , Zonenachse  $[0\ 1\ 0]$

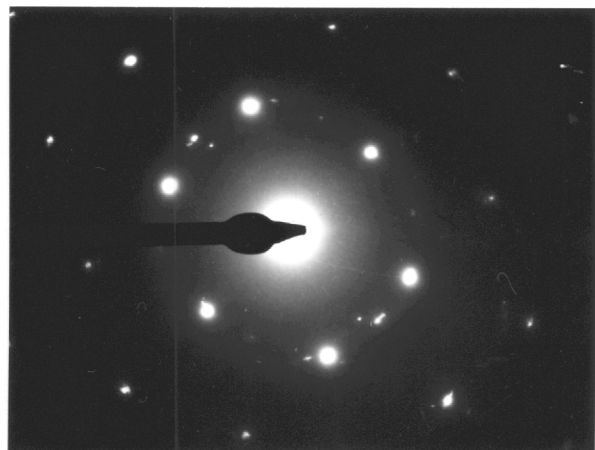
(c) Punktdiagramm aus Bereich (3), starke Reflexe von monoklinem  $\text{ReSi}_{1.75}$ , Zonenachse  $[3\ 3\ 1]$ , schwache Reflexe von Re bzw.  $\text{Re}_9\text{Si}$ , Zonenachse  $[0\ 1\ 0]$ .



(a)



(b)



(c)

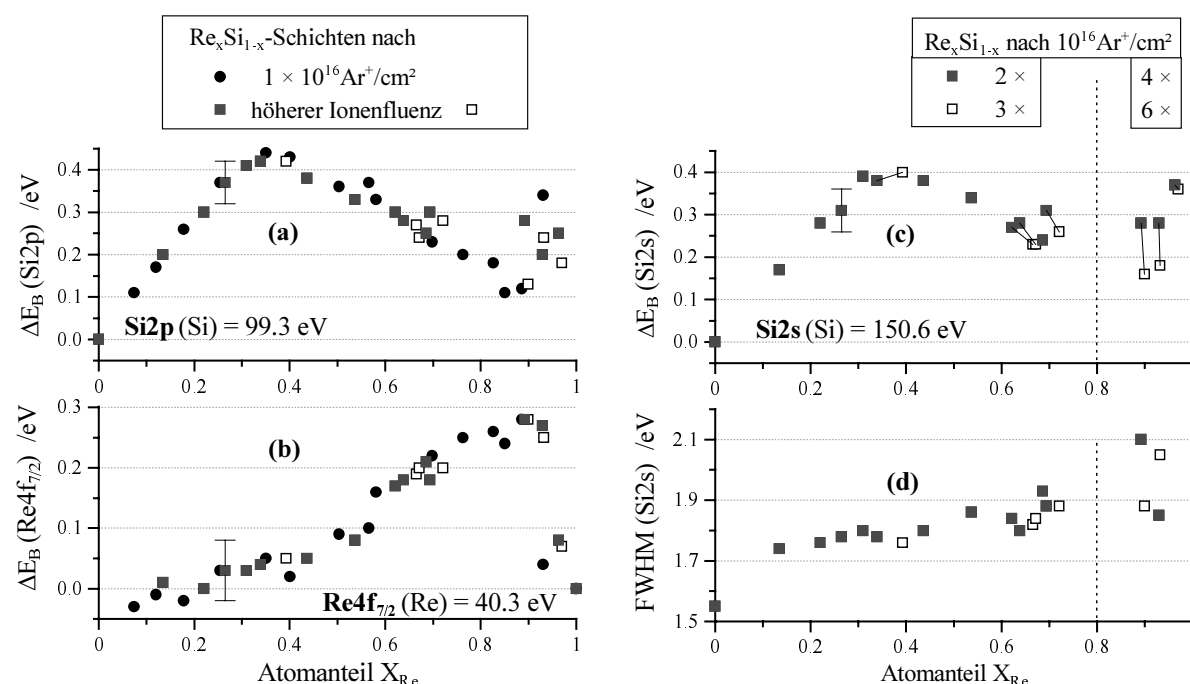
**Abb. 5-41.** Morphologie (oben) und Beugungsbilder des 'beschuß-modifizierten' Probegebiets der  $\text{Re}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$ -Schicht:

- (a) aus Bereich 1
- (b) aus Bereich 2
- (c) aus Bereich 3.

### 5.3.3. Peakverschiebungen und Auger-Parameter für $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$

Spektrale Veränderungen in XPS-Messungen an Re-Si-Proben wurden auch schon in den Kapiteln 5.1. und 5.2. betrachtet, hinsichtlich der Abhängigkeit von der Konzentration ( $X_{\text{Re}}$ ) und der Silizidbildung ist ein ähnliches Verhalten für die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zu erwarten. Neu ist, daß mehrere Proben miteinander verglichen werden. Geringe Unterschiede in der Kontaminationsbedeckung, der einzusetzenden Ionenfluenz für die *in situ*-Oberflächenpräparation und der Re-Anreicherung mit der Ionenfluenz sowie eine Variation der atomaren Struktur mit dem Re-Gehalt  $x$  (amorphe bis teilkristalline Schichten) wurden bereits festgestellt und sind in den vergleichenden Betrachtungen zu beachten.

In Abb. 5-42 sind Peakverschiebungen von Si2p-, Si2s- und Re4f-Rumpfniveaus relativ zur Peaklage des Elementstandards dargestellt. Die Peaklagen der unterschiedlich zusammengesetzten  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zeigen auch nach höherer Ionenfluenz einen einheitlichen funktionellen Zusammenhang mit dem Atomanteil  $X_{\text{Re}}$ . Maximale Peakverschiebungen treten in den Si2p- und Si2s-Peaks für  $X_{\text{Re}} \approx 0.36$  auf, was der Disilizidzusammensetzung entspricht (Abb. 4-1), und in den Re4f-Peaks für  $X_{\text{Re}} \approx 0.90$  auf. Zwischen diesen beiden Atomanteilwerten verschieben sich die Si2p,2s- und die Re4f-Peaks gegenläufig, monoton und in erster Näherung linear mit  $X_{\text{Re}}$ .



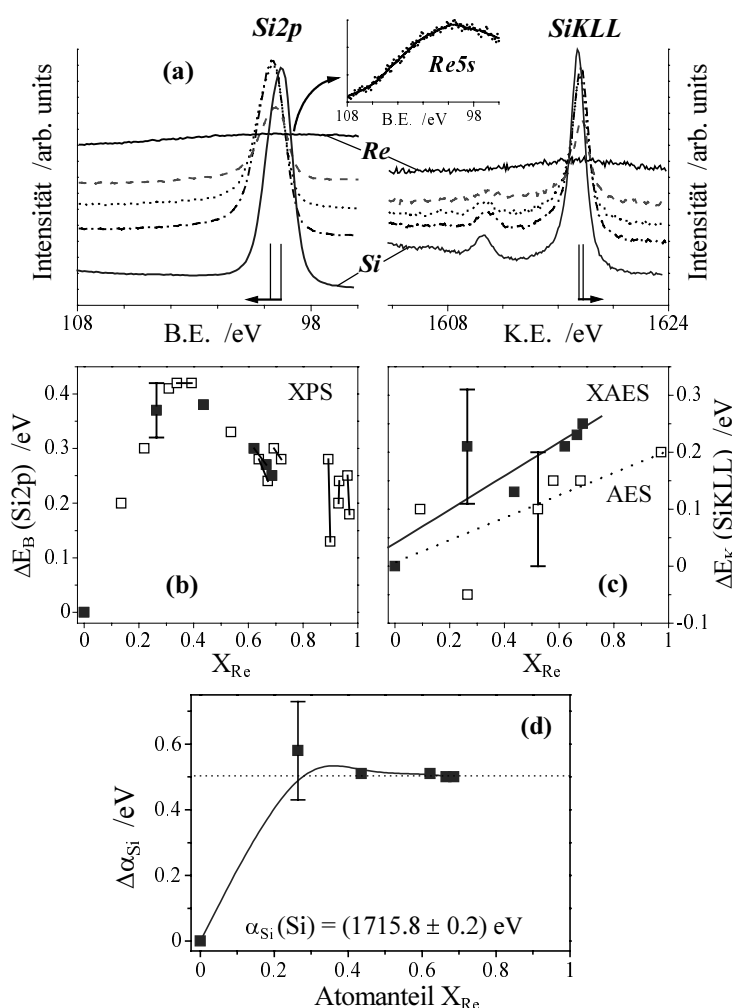
**Abb. 5-42.** Ergebnisse von XPS-Untersuchungen an  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten mit Anregung der Photoemission durch  $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung. Dargestellt sind Peakverschiebungen von (a) Si2p-, (b) Re4f<sub>7/2</sub>- und (c) Si2s-Rumpfniveaus von  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten relativ zur Peaklage des entsprechenden Elementstandards, sowie (d) Halbwertsbreite (FWHM) der Si2s-Peaks in Abhängigkeit vom Atomanteil  $X_{\text{Re}}$ . Die Peaklagen unterschiedlich zusammengesetzter  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Proben (zu einer Probe gehörige Werte sind in (c) miteinander verbunden) nach unterschiedlicher Ionenfluenz (s. Legenden) folgen jeweils einem einheitlichen Kurvenverlauf mit  $X_{\text{Re}}$ .

Die rheniumreichsten  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Proben, Wertepaare nach der gepunkteten Trennlinie in Abb. 5-42c, wiesen trotz der höheren Ionenfluenz noch einen Sauerstoffanteil von (6-13) at.% O auf gegenüber den (2-3) at.% O in den Messungen der anderen  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten. In den Si-Peaklagen sind für  $X_{\text{Re}} > 0.8$  größere Streuungen zu verzeichnen. Dies wird durch Si-O-Bindungen verursacht. Das Oxidsignal stammt zumindest teilweise vom Substrat, da die rheniumreichen Schichten stellenweise aufreißen (Abb. 5-38c, d, e). Die Halbwertsbreite



(FWHM) des Si2s-Peaks wächst mit  $X_{\text{Re}}$  (Abb. 5-42d) und zeigt damit im Vergleich zum Si-Standard zusätzliche Einflußkomponenten an: die Differenz von 0.2 eV für  $X_{\text{Re}} \approx 0.13$  zur FWHM des Si-Standards ist einem Peak aufgrund einer Re-Si-Bindung zuzuschreiben, für größere  $X_{\text{Re}}$  nimmt die Peakasymmetrie allmählich zu (Energieverlust s. Kap. 3.3.), schließlich tritt bei höheren Bindungsenergien eine Schulter am Si2s-Peak infolge Si-O-Bindungen auf.

Zur näheren Charakterisierung der Si-Rumpfniveaushiftungen wäre ein Vergleich mit Spektren von Silizidstandards günstig. Da diese nicht zur Verfügung standen wurde die Analyse im Rahmen der Modellvorstellungen zur Auger-Parameter-Relation (Kap. 3.2.) vorgenommen. Hierzu wurden zusätzlich zu den MgK $\alpha$ -angeregten Si2p-Spektren bremsstrahlungsangeregte SiKLL-Augerspektren (XAES) gemessen (Abb. 5-43a). Die Entwicklung des inelastischen Elektronenuntergrunds in den Si2p-Spektren mit dem Re-Gehalt  $X_{\text{Re}}$  ist ähnlich dem für Si2s-Spektren diskutierten Verhalten (Kap. 5.1.5.), zusätzlich tritt eine Überlagerung mit dem Re5s-Peak auf. Die Überlagerungen mit Re-Peaks (auch für SiKLL: Kap. 5.1.3., 5.1.6.) sind unwesentlich für die in Abb. 5-43a sichtbaren Peakverschiebungen, aber sie bedeuten eine zusätzliche Unsicherheit für den Untergrundabzug sowie die Konzentrationsbestimmung bei hohen Re-Gehalten. Aus diesen Gründen wurden bisher hauptsächlich die Si2s-Spektren betrachtet. Für die Analyse der Si-Rumpfniveau-verschiebungen sind die etwas schärferen Si2p-Peaks zu bevorzugen.



**Abb. 5-43.** Ergebnisse von XPS- und (X)AES-Untersuchungen an ausgewählten  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten:

(a) Si2p- und SiKLL-Spektren mit Markierung der gegensätzlichen Peakverschiebungen relativ zum Si-Standard, Untergrundentwicklung und für Si2p Verdeutlichung der schwachen Re5s-Überlagerung

(b) Si2p-Peaklagenverschiebungen nach höherer Ionenfluenz (Abb. 5-42a), volle Symbole kennzeichnen die Zusammengehörigkeit mit den in (c) dargestellten SiKLL-Peaklagenverschiebungen (XAES), (c) enthält zusätzlich AES-Ergebnisse (leere Symbole)

(d) Änderung des aus (b) und (c) bestimmten Auger-Parameters für Si (Kap. 3.2., Gleichung (S19)) mit dem Atomanteil  $X_{\text{Re}}$ .

Si2p- und SiKLL-Peaks verschieben sich entgegengesetzt auf der Energieskala. Somit treten keine Aufladungen der Proben auf. Gegenüber dem bereits beschriebenen Verhalten der Si2p-Peaklagen (Abb. 5-42a, 5-43b) ist für die SiKLL-Peaks nur eine mit  $X_{\text{Re}}$  zunehmende

Verschiebung zu erkennen (Abb. 5-43c). Zudem wurden AES-Messungen durchgeführt, die die XAES-Messungen für den SiKLL-Übergang bestätigen und den Si-Standard (gesputterte Si-Schicht) mit der SiKLL-Peaklage von  $E_K = 1616.5$  eV als p-leitend ausweisen [Reu 96]. In Abb. 5-43d sind die Si2p- und SiKLL-Peakverschiebungen entsprechend der Auger-Parameter-Relation (Kap. 3.2., Gleichung (S19)) aufsummiert. Der Auger-Parameter  $\alpha_{Si}$  (Si) stimmt mit Literaturangaben für reines Silizium überein [Fil 98]. Mit zunehmendem  $X_{Re}$  zeigt  $\alpha_{Si}$  ein Sättigungsverhalten,  $\alpha_{Si}$  ist für  $X_{Re} \geq 0.4$  im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Es liegt metallisches Verhalten vor [Wei 95], wobei die Abschirmungswirkung von s- oder d-Valenzelektronen nicht unterscheidbar ist, das Loch im Si1s-Rumpfniveau wird komplett abgeschirmt. Die Si-Rumpfniveaushiftungen werden somit (siehe Kap. 3.2.) für  $X_{Re} \geq 0.4$  durch Grundzustandseffekte verursacht. Die Ergebnisse der Peaklagenuntersuchungen nach der Auger-Parameter-Relation und den Modellvorstellungen im Kap. 3.2. sind in Tab. 5-6 zusammengefaßt.

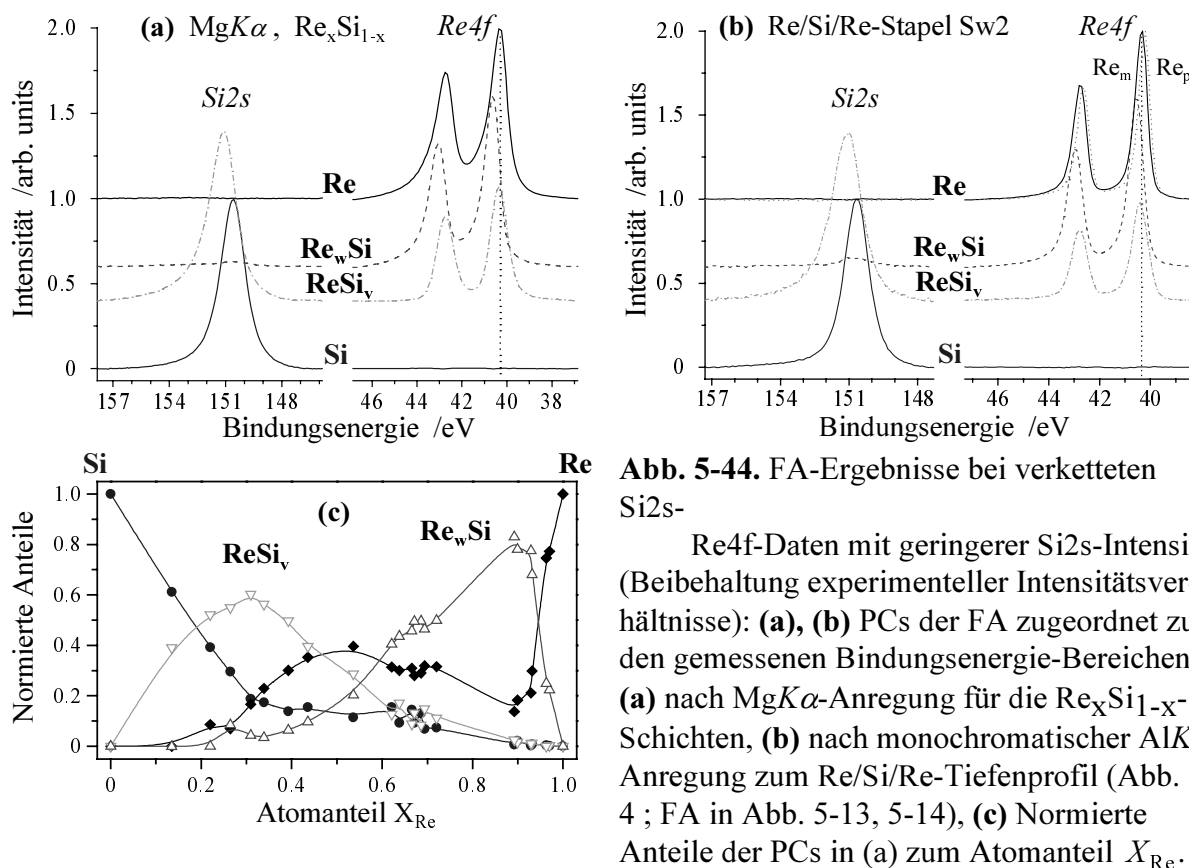
$X_{Re}$	Re4f <sub>7/2</sub> 40.3 eV	ReM <sub>2</sub> NN 1787.1 eV	$\Delta R^{ea}$ (Re)	Si2p 99.3 eV	SiKLL 1616.5 eV	$\Delta R^{ea}$ (Si)	$\Delta \epsilon_{Si2p}$
0.36	0.05	-0.3	-0.1	0.45	0.15	0.3	0.75
0.90	0.3	-0.2	$\approx 0$	0.15	0.25	0.2	0.35

**Tab. 5-6.** Peakverschiebungen (in eV) von  $Re_xSi_{1-x}$ -Schichten für die in den XPS-Messungen ausgezeichneten Atomanteile  $X_{Re}$  sowie Änderungen von Grundzustands- ( $\Delta \epsilon$ ) und Relaxationsbeiträgen ( $\Delta R^{ea}$ ) zu den *chemical shifts* (Kap. 3.2., Gleichungen (S17), (S18), (S19)) mit Bezug auf Bindungsenergien der Rumpfniveaus und kinetische Energien der Auger-Übergänge von Elementstandards (Re- bzw. Si-Schichten).

Positive Werte von  $\Delta R^{ea}$  (Si) in Tab. 5-6 bedeuten eine größere Abschirmung des Lochzustands, d. h. mit den  $Re_xSi_{1-x}$ -Schichten liegt ein leitfähigeres Medium als pures Si vor. Umgekehrt zeigt die Abnahme der extraatomaren Relaxationsenergie  $R^{ea}$  (Re, Loch im Re3p-Rumpfniveau) für  $X_{Re} \approx 0.36$  gegenüber dem Re-Standard das Vorliegen einer Bandlücke und damit halbleitende Eigenschaften im Untersuchungsgebiet an. Entsprechend  $X_{Re} \approx 0.36$  ist mit einem großen Anteil von 'ReSi<sub>2</sub>'-Nachbarschaften ähnlich dem halbleitendem Disilizid  $ReSi_{1.75}$  (Abb. 4-1) im oberflächennahen Untersuchungsgebiet zu rechnen. Positive Werte von  $\Delta \epsilon_{Si2p}$  zeigen einen Ladungsverlust für die Si-Atome an [Azi 89]. Entsprechend Tab. 5-6 ist dieser Ladungstransfer in den beschußmodifizierten Oberflächen der  $Re_xSi_{1-x}$ -Schichten schwach und beträgt für  $X_{Re} \approx 0.36$  nur 0.4 Elektronen pro Si-Atom. Für Disilizide wie TaSi<sub>2</sub> und WSi<sub>2</sub> wurden noch geringere  $\Delta \epsilon_{Si2p}$  bestimmt [Azi 89]. Bei  $X_{Re} \approx 0.90$  bestehen für die Si-Atome wegen  $\Delta \epsilon_{Si2p} > 0$  ebenfalls andere Potentialverhältnisse als im Si-Standard, sie sind wahrscheinlich Silizidbindungen eingegangen, denn es herrscht mit  $\Delta R^{ea}$  (Re)  $\approx 0$  metallisches Verhalten vor.

### 5.3.4. Faktoranalyse für $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ und für $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$

In Abb. 5-44 sind Ergebnisse der Faktoranalyse (FA) für die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten wiedergegeben. Zur Datenvorbehandlung wurde ein Untergrundabzug vorgenommen (s. Kap. 5.1.5.: Shirley-Untergrund für  $\text{Re}4f$ -Spektren, linearer Untergrund für  $\text{Si}2s$ -Spektren), die Spektren wurden normiert und verkettet. Werden ausschließlich Peakformveränderungen betrachtet (jedes Einzelspektrum wird auf dessen Peakmaximum normiert), so sind fünf PCs zu berücksichtigen (ohne Abb., siehe [R1]). Die fünfte PC erfasst  $\text{Si}2s$ -Peakformveränderungen aufgrund von Si-O-Bindungen bei hohen Re-Konzentrationen ( $X_{\text{Re}} > 0.8$ ). Bei der Analyse stellte sich heraus, daß die fünfte PC unterdrückt werden kann, wenn die experimentellen  $\text{Re}4f/\text{Si}2s$ -Intensitätsverhältnisse zugrunde gelegt werden (keine Normierung). Diese  $\text{Re}4f$ -dominierte Datenmatrix aus den (untergrundabgezogenen)  $\text{Si}2s$ - und  $\text{Re}4f$ -Spektren ist mit vier PCs zu beschreiben (Abb. 5-44a). Zum Vergleich der FA-Ergebnisse für die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten mit den Tiefenprofiluntersuchungen am Modellsystem  $\text{Re}/\text{Si}/\text{Re}$  (Kap. 5.1.) wurde die FA für letzteres unter Beibehaltung der experimentellen  $\text{Re}4f/\text{Si}2s$ -Intensitätsverhältnisse noch einmal durchgeführt. Die PCs dieser Analyse des Schichtstapels Sw2 sind in Abb. 5-44b wiedergegeben, die PC-Anteile der ersten FA (Abb. 5-14) wurden reproduziert (ohne Abb.).



**Abb. 5-44.** FA-Ergebnisse bei verketteten  $\text{Si}2s$ -

$\text{Re}4f$ -Daten mit geringerer  $\text{Si}2s$ -Intensität (Beibehaltung experimenteller Intensitätsverhältnisse): **(a)**, **(b)** PCs der FA zugeordnet zu den gemessenen Bindungsenergie-Bereichen, **(a)** nach  $\text{MgK}\alpha$ -Anregung für die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten, **(b)** nach monochromatischer  $\text{AlK}\alpha$ -Anregung zum  $\text{Re}/\text{Si}/\text{Re}$ -Tiefenprofil (Abb. 5-4 ; FA in Abb. 5-13, 5-14), **(c)** Normierte Anteile der PCs in (a) zum Atomanteil  $X_{\text{Re}}$ .

Die PC-Spektren der Abb. 5-44a und 5-44b stimmen weitgehend überein, nur die PC  $\text{Re}_p$  wird für die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten nicht nachgewiesen. Detailunterschiede zur Analyse am Modellsystem  $\text{Re}/\text{Si}/\text{Re}$  sind im wesentlichen auf die größere Linienbreite sowie Asymmetrie bei nichtmonochromatischer  $\text{MgK}\alpha$ -Anregung [Pow 97] zurückzuführen. In den ionen-beschossenen Oberflächen der  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten treten daher mit Ausnahme der PC  $\text{Re}_p$  dieselben spektralen Veränderungen auf wie in den  $\text{Re}/\text{Si}/\text{Re}$ -Tiefenprofilspektren. Die PC  $\text{Re}_p$  beruhte auf Variationen in den  $\text{Re}4f$ -Signalen mehrerer Re-Messungen und kann deshalb aus der in der Datenmatrix für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  enthaltenen Einzelmessung am Re-Schichtstandard nicht extrahiert

werden, die größere Linienbreite des Re-Spektrums gegenüber den Re4f-Peaks der anderen PCs läßt jedoch eine zweite Re-Komponente möglich erscheinen.

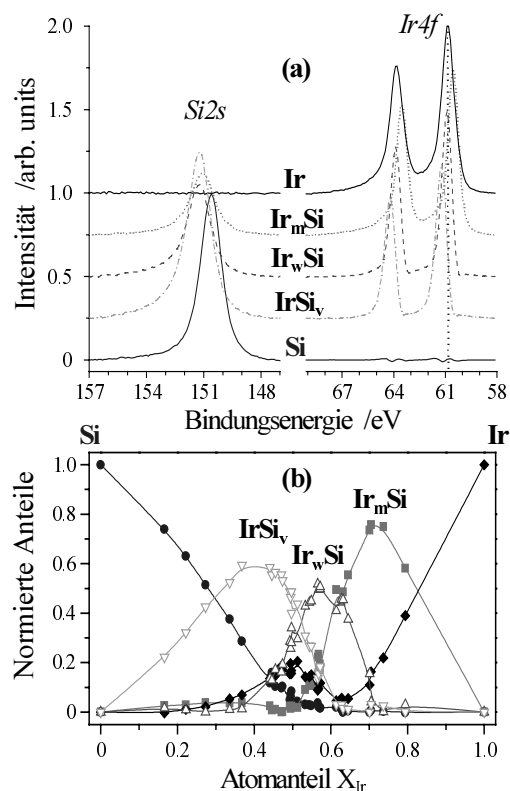
Der maximale Anteil der PC  $\text{ReSi}_V$  wird für  $X_{\text{Re}} \approx 0.3$  festgestellt (Abb. 5-44c). Die Zuordnung zu 'ReSi<sub>2</sub>'-Nachbarschaften ist im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Peaklagenuntersuchungen und der Auger-Parameter-Relation gerechtfertigt (s. Kap. 5.3.3.). In den Ausgangsschichten wurde jedoch auch bei  $x_c \approx 0.32$  der Halbleiter-Metall-Übergang festgestellt. Zudem zeigten die TEM-Untersuchungen trotz des Ionenbeschusses noch größere amorphe Gebiete in den Schichten, die die Eigenschaften des Ausgangszustandes haben sollten. Auswirkungen dieser Gebiete in den XPS-Untersuchungen scheint die FA mit dem deutlichen Ansteigen der Anteile der PC Re bei  $X_{\text{Re}} \approx 0.3$  anzuzeigen (Abb. 5-44c). Dieser PC liegen Re-Re-Nachbarschaften zugrunde. Folglich könnte die Ausbildung von Re-Phasen zu Strompfaden führen, die die Veränderung des Leitungsverhaltens der  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten bewirken (s. Kap. 4.2.). Diese Interpretation wird auch durch TEM-Untersuchungen gestützt: Re-Phasen wurden an der siliziumreichen  $\text{Re}_{0.10}\text{Si}_{0.90}$ -Schicht bis zu einer Beschußmodifizierung auf  $X_{\text{Re}} = 0.23$  nicht festgestellt (Abb. 5-39), aber bei  $x = 0.45$  nach halbjähriger Lagerung der  $\text{Re}_{0.45}\text{Si}_{0.55}$ -Schicht bei Zimmertemperatur bereits in Größen von 1  $\mu\text{m}$  nachgewiesen [Tho 97].

Anhand der  $X_{\text{Re}}$ -Skala von Abb. 5-44c ist eine Abweichung für die Zuordnung der PC  $\text{Re}_W\text{Si}$  gegenüber der eindeutigen Silizidzuordnung der Grenzflächenkomponente des Tiefenprofils (Abb 5-16) zu erkennen. Offensichtlich stimmt jedoch der Verlauf der Anteile der PC  $\text{Re}_W\text{Si}$  mit dem Verlauf der Re4f-Peaklagenverschiebung (Abb. 5-42b) überein. Eine Interpretation der PC  $\text{Re}_W\text{Si}$  muß demzufolge die Einflüsse auf die Re4f-Peaklagen in Betracht ziehen. Ein Einfluß ist die Silizidbindung des Re-Atoms im rheniumreichen  $\text{Re}_2\text{Si}$  (Kap. 5.1.). Ein zweiter Einfluß ist durch das Vorliegen von (6-13) at.% Sauerstoff gegeben, der zumindest bei O-Adsorption auf einer rheniumangereicherten Oberfläche (Kap. 5.2.2.:  $\text{Re}_{0.36}\text{Si}_{0.67}$ -Schicht nach Erreichen des Sputtergleichgewichts) zu geringen positiven Bindungsenergieverschiebungen der Re4f-Peaks führt. Auf der Grundlage dieser beiden Einflüsse kann als Deutung für die PC  $\text{Re}_W\text{Si}$  angegeben werden, daß sie für  $0 < X_{\text{Re}} \leq 0.72$  die Silizidbindung allein beschreibt (Abb. 5-44c), aber für  $0.89 \leq X_{\text{Re}} < 1$   $\text{Re}_W\text{Si}$  auch die Re4f-Verschiebung infolge des vorhandenen Sauerstoffs erfaßt.

Abb. 5-45 zeigt Ergebnisse der FA für die  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten. Die Datenmatrix besteht aus den Spektren nach geringer Ionenfluenz (Abb. 5-37b) sowie aus zusätzlichen Spektren nach erhöhter Ionenfluenz. Dabei wurden die zusätzlichen Messungen sowohl an den cogesputterten als auch an den elektronenstrahlgedampften Schichten vorgenommen. Anhand der PC-Anteilverläufe der Abb. 5-45b sind die unterschiedlich hergestellten Proben nicht zu unterscheiden, d.h. die elektronische Struktur der ionenbeschossenen Schichten ist von der Probenherstellung unabhängig und nur eine Funktion der mittleren Ir-Anreicherung im Oberflächenbereich, also eine Funktion des Atomanteils  $X_{\text{Ir}}$ .

Ebenso wie in den Untersuchungen an den  $\text{MeSi}_{\approx 2}$ -Sputterprofilen wird für das Ir-Si-System eine PC mehr als für das Re-Si-System bestimmt. Neben den Element-PCs Si und Ir werden drei PCs mit Ir- und Si-Anteilen extrahiert. Alle drei Ir-Si-PCs weisen positive Si2s-Peakverschiebungen gegenüber der PC Si auf. In den Ir4f-Peaklagen sind positive Peakverschiebungen der PC  $\text{IrSi}_V$ , negative der PC  $\text{Ir}_m\text{Si}$  gegenüber der PC Ir und etwa gleiche Peaklagen wie letztere für die PC  $\text{Ir}_W\text{Si}$  festzustellen.

Die Peaklagen der PCs  $\text{Ir}_w\text{Si}$  und  $\text{Ir}_m\text{Si}$  stimmen mit denen (der ebenso benannten PCs) der Sputterprofile der  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht überein (Abb. 5-35). Die beiden PCs sind mit ihren Anteilen (Abb. 5-45b) bei  $X_{\text{Ir}} \approx 0.6$  dominant. Laut den TEM-Untersuchungen an der ionenbeschossenen  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht (Kap. 5.2.4.), die ein  $X_{\text{Ir}} \approx 0.6$  nach dem XPS- $\text{Ar}^+$ -Sputterprofil aufwies (Abb. 5-26b), konnten die beiden PCs im Kap. 5.2.5. den Phasen  $\text{IrSi}$  bzw.  $\text{Ir}_2\text{Si}$  zugeordnet werden. Genauer sind die beiden PCs im Nahordnungsbild als Signale für Silizidbindungen zu interpretieren, wobei davon auszugehen ist, daß die XPS-Untersuchungen Hinweise darauf geben, welche Atomanordnungen sich in Abhängigkeit von  $X_{\text{Ir}}$  bevorzugt einstellen. Die noch iridiumreichere PC  $\text{Ir}_n\text{Si}$  kann aus den Daten der  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten nicht extrahiert werden, für den in Frage kommenden Bereich hoher Ir-Konzentrationen ( $0.75 \leq X_{\text{Ir}} < 1$ ) liegen nicht genügend Spektren vor.



**Abb. 5-45.** FA-Ergebnisse für verkettete Si2s- und Ir4f-Spektren von  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten:

- (a) PCs der FA zugeordnet zu den gemessenen Bindungsenergie-Bereichen (monochromatische  $\text{AlK}\alpha$ -Anregung),
- (b) Normierte Anteile der PCs zum Atomanteil  $X_{\text{Ir}}$ .

Für die PC  $\text{IrSi}_v$  ist analog zu den Untersuchungen an den  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten ein Zusammenhang mit der beschußinduzierten Disilizidbildung zu vermuten. Das halbleitende Silizid  $\text{Ir}_3\text{Si}_5$  hat seine stöchiometrische Zusammensetzung bei  $x \approx 0.37$  [All 93], was etwa mit dem  $X_{\text{Ir}}$  des maximalen Anteils der PC  $\text{IrSi}_v$  an der Datenmatrix der  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zusammenfällt (Abb. 5-45b). Wegen der mit 1.57 eV relativ großen

energetischen Bandlücke des Silizids [Sch 94, Lan 97] sind deutliche Auswirkungen auf die Lage der Valenzbandkante zu erwarten (s. nächstes Kap.). Ein Zusammenhang mit der kritischen Konzentration des Halbleiter-Metall-Übergangs der  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten bei  $x_c \approx 0.22$  (Kap. 4.2.) ist aus Abb. 5-45b nicht ersichtlich.

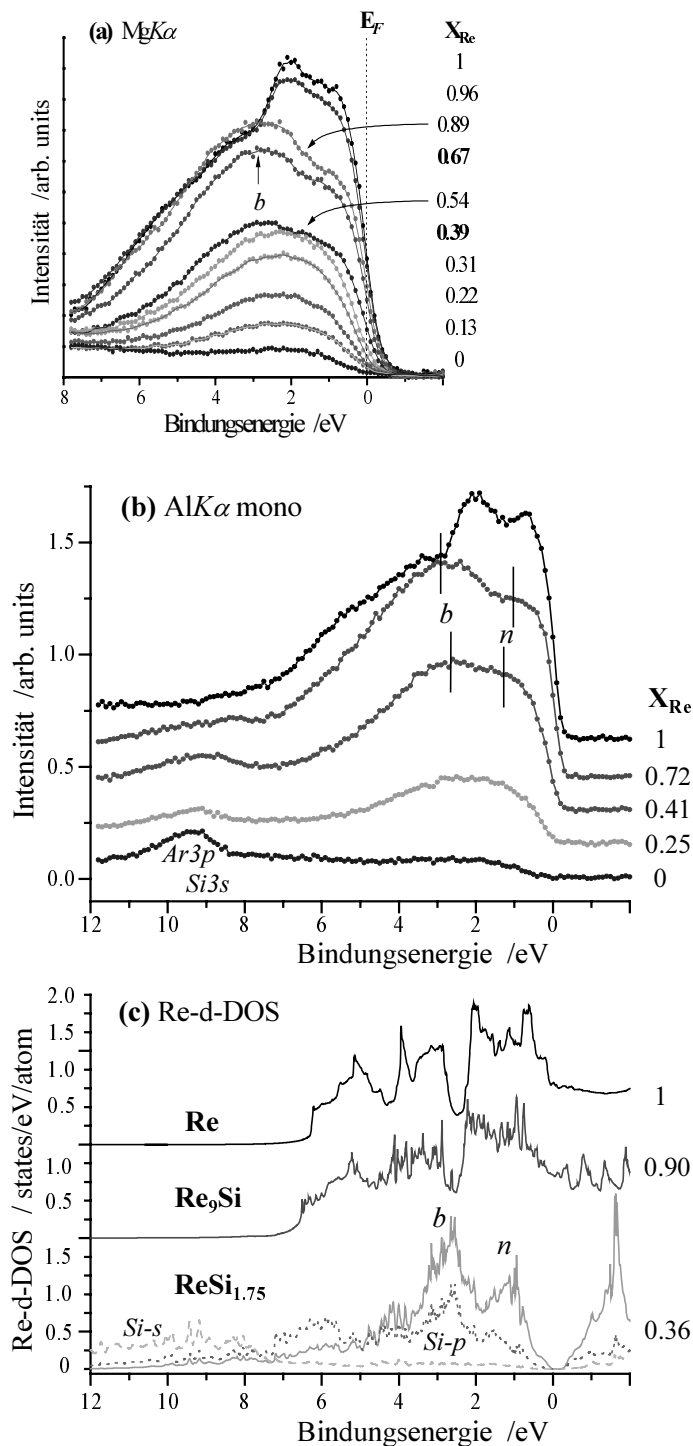
### 5.3.5. Valenzbanduntersuchungen

Die XPS-Valenzbandspektren der  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ - und der  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Abb. 5-46a bzw. 5-47a) korrespondieren bzgl.  $X_{\text{Me}}$  zu den Rumpfniveaumanalysen (Abb. 5-42, 5-43, 5-44a, c bzw. 5-45). Sowohl  $\text{MgK}\alpha$ - als auch  $\text{AlK}\alpha$ -angeregte Valenzbandspektren der untersuchten Systeme werden entsprechend den Wechselwirkungsquerschnitten für Photoionisation von den d-Zuständen dominiert [Yeh 85]\*.

\* Verhältnisse berechneter atomarer Wechselwirkungsquerschnitte für Photoionisation nach [Yeh 85]:

$\text{Re}5d : \text{Re}6s : \text{Si}3p = 34 : 2 : 1$  sowie  $\text{Re}5d : \text{O}2p = 24 : 1$  bei  $\text{MgK}\alpha$ -Anregung und

$\text{Re}5d : \text{Re}6s : \text{Si}3p = 53 : 3 : 1$  bzw.  $\text{Ir}5d : \text{Ir}6s : \text{Si}3p = 94 : 3 : 1$  bei  $\text{AlK}\alpha$ -Anregung.



In den  $\text{MgK}\alpha$ -angeregten Valenzbandspektren der  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Abb. 5-46a) existiert für  $0 < X \leq 0.39$  ein Einzelpeak bei 2.2 eV, der mit wachsendem Re-Gehalt bis  $X \approx 0.67$  in einen Doppelpeak aufspaltet (Peak *b* bei 2.9 eV) und anschließend in dieser Form bis  $X \approx 0.9$  bestehen bleibt, für größere  $X$  bildet sich das Valenzband von reinem Re heraus.

Für  $0.39 \leq X \leq 0.9$  nehmen die Anteile der PC  $\text{Re}_w\text{Si}$  zu (Abb. 5-44c), sie ist somit mit dem Doppelpeak verknüpft. Der Doppelpeak entspricht einer d-Bandaufspaltung und ist ein typisches Kennzeichen für die Aus-bildung von Silizidbindungen in metall-reichen 4d- und 5d-Übergangsmetall-siliziden [Cal 85]. Die Bandaufspaltung in nichtbindende (Re-Re: Peak *n* in Abb. 5-46b, c) und bindende (Re5d-Si3p: Peak *b* in Abb. 5-46) Re5d-Bänder wurde auch in Kap. 5.1.5. zusammen mit dem Nachweis der beschußinduzierten Silizidbildung an Re/Si-Grenzflächen festgestellt und der Silizidbindung von Re in der stöchiometrischen Phase  $\text{Re}_2\text{Si}$  zugeordnet.

**Abb. 5-46.** XPS-Valenzbandmessungen von  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zu verschiedenen  $X$  bei Röntgenanregung mit (a)  $\text{MgK}\alpha$ - und (b) monochromatischer  $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung sowie Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen in (c) (Re-d-DOS je Re-Atom dargestellt) für hexagonales Re und  $\text{Re}_9\text{Si}$  sowie für monoklines  $\text{ReSi}_{1.75}$  (mit Si-p- und Si-s-DOS) nach [Mig 98].

Zur Aufklärung des elektronischen Verhaltens bei  $X \approx 0.9$  wurden Bandstrukturrechnungen initiiert, die von *D. Migas* ausgeführt wurden [Mig 98]. Es zeigt sich (Abb. 5-46c), daß der Einbau von wenigen Si-Atomen in das hexagonale Re-Gitter zur Stöchiometrie  $\text{Re}_9\text{Si}$  die d-Zustandsdichte (d-DOS) nur unwesentlich ändert, sogar die d-DOS von  $\text{Re}_9\text{Si}_2$  entspricht noch der von Re (ohne Abb.). Somit kann das Vorliegen von Re-Si-Mischkristallen (Abb. 4-1:  $\text{Re}_9\text{Si}$ ) die XPS-Valenzbandform nicht erklären.

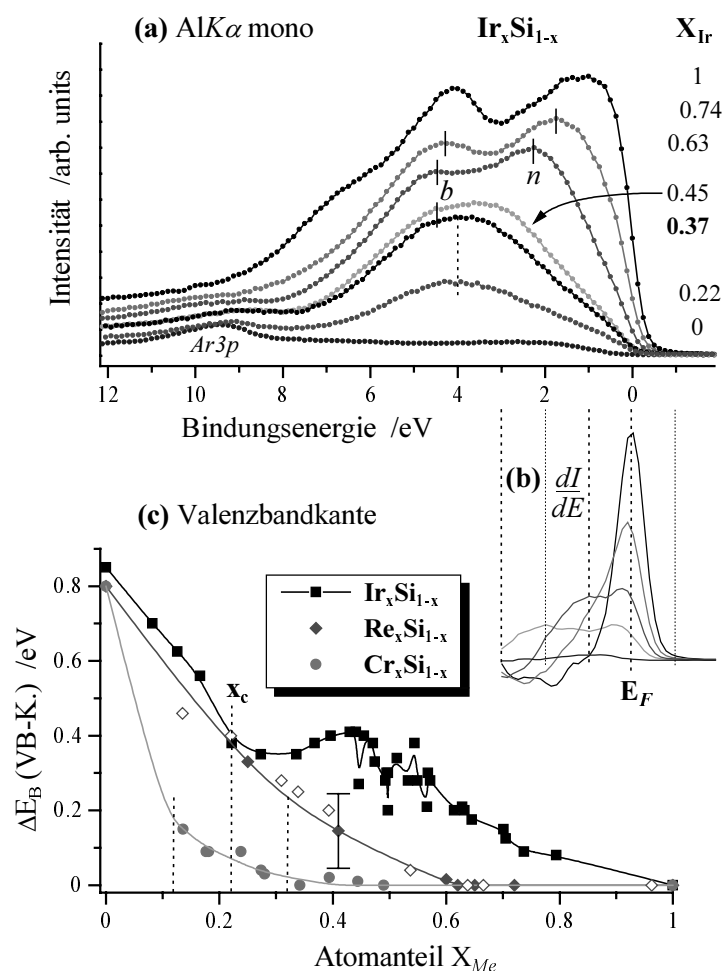
Mit Rücksicht auf den Sauerstoffgehalt der rheniumreichen Schichten ist eine Auswirkung auf das Valenzband möglich, wenn O2p-Valenzen einen Einfluß auf die Re5d-Zustände haben\*. Für  $X > 0.67$  ändert sich die  $b$ - $n$ -Aufspaltung von ca. 1.8 eV (Abb. 5-46b) nicht mehr, aber der Peak  $b$  nimmt noch etwas an Intensität zu. Im Vergleich mit dem Valenzband des Re-Standards ist diese Intensitätszunahme als mögliche Re-Si-O-Bindung zu werten, denn zunehmende Re-Re-Bindungen würden den Valenzbandpeak  $n$  erhöhen. Eine Re-Si-O-Bindung wird auch mit dem Auftauchen einer nicht allein auf SiO<sub>2</sub> zurückführbaren Schulter an den Si-Rumpfniveaueaks gestützt (ohne Abb.).

Bandstrukturechnungen zum siliziumreichen Disilizid ReSi<sub>1.75</sub> von Migas [Mig 98] zeigen ebenfalls die Re-d-Bandaufspaltung (Abb. 5-46c): nichtbindende (Peak  $n$  bei etwa 1 eV) und bindende (Peak  $b$  bei 2.6 eV) Re5d-Bänder sind anhand der Überlagerung der berechneten Re-d- und Si-p-Zustandsdichten zu unterscheiden, Si-s-Zustände (gestrichelt) sind vom Valenzband isoliert. Trotz der höheren energetischen Auflösung der AlK $\alpha$ -angeregten Spektren\*\* (Abb. 5-46b) ist eine Peakaufspaltung bei  $X = 0.25$  nicht zu erkennen, obwohl laut der FA die PC ReSi<sub>v</sub> bestimmend ist und Re-Re-Anteile durch die PC Re gering sind (Abb. 5-44c). Im Vergleich zur idealisierten ReSi<sub>1.75</sub>-Struktur für die Rechnungen deuteten die TEM-Untersuchungen jedoch nur ReSi<sub>1.75</sub>-Nanokristallite in amorpher Matrix an (Kap. 5.3.2.). Die Abweichung von den mit der Rechnung erfaßten *bulk*-Eigenschaften ist deshalb nicht verwunderlich. Im Vergleich zu den ReSi<sub>1.75</sub>-Nanokristalliten von weniger als 5 nm Größe können die mittels TEM nachgewiesenen Silizidphasen Re<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> wegen ihrer Größe  $\sim 100$  nm (s. Kap. 5.3.2.) als *bulk* für die XPS-Messungen aufgefaßt werden und lassen auch in den Valenzbandspektren der rheniumreichen Proben eine deutliche d-Bandaufspaltung erkennen. Für  $X = 0.41$  tritt schließlich doch die Silizidbindung des Disilizids ReSi<sub>1.75</sub> in Erscheinung. Im Valenzbandspektrum tritt der Peak  $b$  wie in der Bandstrukturechnung von ReSi<sub>1.75</sub> bei 2.6 eV auf. Mit dem FA-Ergebnis (Abb. 5-44c) ist zu argumentieren, daß die PC ReSi<sub>v</sub> für  $X = 0.41$  bestimmend ist, die Anteile der PC Re<sub>w</sub>Si klein sind, so daß entsprechend der Phaseninterpretation das Disilizid dominiert. Zudem liegt laut FA metallisches Re vor, wodurch verständlich wird, daß der Valenzbandpeak  $n$  im Vergleich zur berechneten d-DOS für pures ReSi<sub>1.75</sub> (Abb. 5-46c) erhöht ist.

Ausgewählte XPS-Valenzbandspektren von Ir<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Schichten sind in Abb. 5-47a wiedergegeben. Beim Überschreiten der kritischen Konzentration des Halbleiter-Metall-Übergangs bei  $x_c \approx 0.22$  wird ebenso wie in den ionenbeschossenen Re<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Schichten (Abb. 5-46a,  $x_c \approx 0.32$ ) keine Veränderung der Valenzbandform festgestellt. Für  $0 < X_{Ir} < 0.3$  weist das Ir5d-Valenzband einen Einzelpeak bei 4.0 eV (markiert mit gepunkteter Linie in Abb. 5-47a) auf. Für  $X_{Ir} > 0.3$  spaltet das Valenzband in einen Doppelpeak auf, was bei  $X_{Ir} = 0.37$ , der stöchiometrischen Konzentration des halbleitenden Silizids Ir<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> [All 93], bereits zu erkennen ist. Somit wird die Ausbildung von Silizidbindungen angezeigt [Cal 85]. Nach Erreichen der Peaklagen 4.5 eV für das bindende Ir5d-Si3p-Band (Peak  $b$  in Abb. 5-47a) und ca. 2.3 eV für das nichtbindende Ir5d-Band (Peak  $n$  in Abb. 5-47a) verschieben sich die beiden Peaks in Richtung Valenzbandkante. Diese Verschiebung der Valenzbandpeaks tritt für  $X_{Ir} > 0.6$  auf und hängt daher mit der PC Ir<sub>m</sub>Si des FA-Ergebnisses für die Ir<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Schichten (Abb. 5-45) zusammen. Die Peakverschiebungen bedeuten eine Erhöhung der Besetzungsdichte nahe der Fermikante  $E_F$  und führen nach [Cit 83] zu negativen Rumpfniveaushiftungen, die die Ir4f-Peaks der PC Ir<sub>m</sub>Si auch zeigen. Für eine weitergehende Deutung der Valenzbandspektren sind Bandstrukturechnungen anzustellen.

\* siehe Fußnote Seite 88.

\*\* Peakbreite (FWHM) der Ag3d<sub>5/2</sub>-Rumpfniveaulinie betrug 0.55 eV bei einer Paßenergie des CHA von 6 eV.



**Abb. 5-47.** Ergebnisse von XPS-Valenzbanduntersuchungen:

**(a)** Valenzbandspektren von  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zu verschiedenen  $X_{\text{Ir}}$  bei Röntgenanregung mit monochromatischer  $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung

**(b)** erste Ableitung von Spektren aus (a) zur Bestimmung der energetischen Lage der Valenzbandkante relativ zu  $E_{\text{B}}^{\text{F}} = 0 \text{ eV}$

**(c)** Verschiebung der Valenzbandkante  $\Delta E_{\text{B}}(\text{VB-K.})$  von  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten ( $\text{Me} = \text{Ir}, \text{Re}, \text{Cr}$ ) in Abhängigkeit vom Atomanteil  $X_{\text{Me}}$ , die kritische Konzentration  $x_{\text{c}}$  des Halbleiter-Metall-Übergangs (siehe Kap. 4.2.) ist mit einer gepunkteten Linie zur jeweiligen Kurve markiert. volle Symbole bedeuten: monochromatische  $\text{AlK}\alpha$ -Anregung, leere Karos:  $\text{MgK}\alpha$ -Anregung für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  (Abb. 5-46c)

Die Position der Valenzbandkante ist im Zusammenhang mit dem bekannten elektrischen Transportverhalten der  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Kap. 4.2.) von Interesse. Für Metalle fallen Fermikante  $E_{\text{F}}$  und Valenzbandkante zusammen, so daß eine Abweichung der energetischen Lage der Valenzbandkante von  $E_{\text{B}}^{\text{F}} = 0 \text{ eV}$  als Abweichen vom metallischen Leitungsverhalten aufzufassen ist. Eine übliche Methode zur Festlegung von  $E_{\text{B}}^{\text{F}} = 0 \text{ eV}$  (Kalibrierung der XPS-Energieskala) ist die Bestimmung des Maximums des Valenzbandanstiegs (Differenzierung der Valenzbandkante mit zunehmender Bindungsenergie B.E.) von Metallen [Ant 84]. Dies wurde für alle Valenzbandspektren der  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten durchgeführt, einzelne differenzierte Spektren für  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$  sind in Abb. 5-47b dargestellt. Die Gegenüberstellung in Abb. 5-47c zeigt, daß sich metallisches Verhalten bei den  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten bei geringeren Gehalten des metallischen Elements einstellt als bei  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ , was mit der kritischen Konzentration des Halbleiter-Metall-Übergangs ( $x_{\text{c}} \approx 0.12$  bzw.  $x_{\text{c}} \approx 0.32$ ) korreliert. Dagegen müßten alle untersuchten  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten halbleitend sein. Eine Überprüfung dieses Sachverhalts mittels Bestimmung der energetischen Lage der Valenzbandkante über die für UPS-Spektren angewendete Tangentenmethode, u.a. [Mai 96], ergab das gleiche qualitative Ergebnis.



Die Me-Si-Systeme Cr-Si und Re-Si haben halbleitende Disilizide mit kleiner Bandlücke (Tab. 4-1), deren Auswirkung auf eine Verschiebung der Valenzbandkante sollte dementsprechend gering sein. Für  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  wurden geringe Cr-Anreicherungen mit der Ionenfluenz festgestellt, die Auswirkungen auf die Elektronenspektren und die Peakverschiebungen relativ zu Elementstandards waren geringfügig (ohne Abb.). In der Literatur [Cal 85] werden jedoch für die Photoemission des Disilizids  $\text{CrSi}_2$  auch nur geringe Peakverschiebungen berichtet. Zudem zeigten die Valenzbandspektren für  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  mit  $x < 1$  lediglich einem einzelnen Valenzbandpeak (ohne Abb.), andererseits tritt ein ausgeprägteres Valenzbandspektrum mit Doppelpeak für  $\text{CrSi}_2$  erst bei niedrigen Anregungsenergien mit der stärkeren Anregung der  $\text{Si}3p$ -Zustände auf [Cal 85]. Demnach kann die Silizidbildung auch für die  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten nach der Oberflächenpräparation mittels Ionenbeschuss nicht ausgeschlossen werden. Der Einfluß dieser Modifizierung ist jedoch geringer als bei den anderen beiden Me-Si-Systemen, laut Abb. 5-47c stellt sich ab  $X_{\text{Cr}} \approx 0.3$  im beschußmodifizierten Oberflächenbereich metallisches Verhalten ein. Die Oberflächenbereiche der ionenbeschossenen  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten sind erst für  $X \geq 0.6$  metallisch. Das FA-Ergebnis für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  zeigt (Abb. 5-44c), daß die Anteile der PC  $\text{ReSi}_V$  erst für  $X \geq 0.6$  klein werden. Die Interpretation dieser PC als Signal von einer halbleitenden Phase wird daher mit dem Ergebnis in Abb. 5-47c gestützt.

Das binäre System Ir-Si [All 93, Mas 92] weist ein Silizid ( $\text{Ir}_3\text{Si}_5$ ) mit einer größeren Bandlücke als Si auf, in der Literatur werden 1.57 eV [Lan 97] gegenüber 1.14 eV [Kit 88] angegeben. Das FA-Ergebnis für die  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Abb. 5-45) zeigt im siliziumreichen Bereich  $X_r \leq 0.4$  nur eine PC ( $\text{IrSi}_V$ ) mit Ir4f-Signal, die zudem für  $0.3 \leq X_r \leq 0.5$  die Elektronenspektren dominiert. Die Abb. 5-47c zeigt eine Zunahme von  $\Delta E_B(\text{VB-K.})$  für  $0.3 \leq X_r \leq 0.43$ . Es liegt daher nahe die PC  $\text{IrSi}_V$  der halbleitenden Phase  $\text{Ir}_3\text{Si}_5$  zuzuordnen, zumal für  $X_r \geq 0.43$  die anderen PCs signifikant werden, die leitfähigeren Phasen bzw. Nahordnungen zuzuordnen sind (Kap. 5.2.5., 4.1.). Mit Rückblick auf das FA-Ergebnis in Abb. 5-45b ist die iridiumreiche PC  $\text{Ir}_m\text{Si}$  allerdings auch als einer halbleitenden 'Phase' zugehörig aufzufassen. Entsprechend den hohen Atomanteilen  $X_r > 0.6$ , für die diese PC  $\text{Ir}_m\text{Si}$  bestimmend ist, wurde diese 'Phase' durch den Ionenbeschuss der  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (Ausgangskonzentrationen  $x \leq 0.4$ ) erzeugt. Zur näheren Untersuchung des XPS-Valenzbandverhaltens für hohe Ir-Konzentrationen sind iridiumreiche Silizidstandards, insbesondere  $\text{IrSi}$  und  $\text{Ir}_2\text{Si}$ , erforderlich.

### 5.3.6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

XPS-Untersuchungen an ionenbeschossenen  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zeigen eine Abhängigkeit der elektronischen Struktur (Peaklagen und -formen) von der Schichtzusammensetzung und der  $\text{Ar}^+$ -Ionenfluenz. Im gesamten Konzentrationsbereich  $0 < x < 1$  wird die Me-Konzentration durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß erhöht. Es wurde eine Konzentrationsskala mit Atomanteilen  $X_{\text{Me}}$  als Mittelung für die atomare Zusammensetzung im Oberflächenbereich eingeführt. Bezüglich dieser Konzentrationsskala lassen sich die elektronenspektroskopischen Ergebnisse der verschiedenen zusammengesetzten und mit unterschiedlicher Ionenfluenz belasteten Proben in einheitlicher Weise analysieren.

Der  $\text{Ar}^+$ -Beschußeffekt für die elektronische Struktur der  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten wird wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln 5.1. und 5.2. auf die Ausbildung von Silizidbindungen in Abhängigkeit von der verfügbaren Re-Konzentration zurückgeführt. Peaklagenuntersuchungen, Auger-Parameter-Relation, Faktoranalyse der Rumpfniveauspektren und Valenzbanduntersuchungen lassen sich damit einheitlich interpretieren und zeigen andererseits, daß Silizidspektren des binären Systems Re-Si elektronenspektroskopisch ausgezeichnet sind. Ein zusätzlicher Einfluß ist für  $X > 0.8$  durch Sauerstoffanteile gegeben, der bei der Interpretation der rheniumreichen Re-Si-Komponente zu berücksichtigen ist.

TEM- und REM-Untersuchungen an den  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten zeigen Veränderungen der atomaren Struktur durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß. In amorphen siliziumreichen ( $x < 0.4$ ) Proben können  $\text{ReSi}_{1.75}$ -Nanokristallite entstehen, während in rheniumreichen ( $x > 0.5$ ) Proben  $\text{Re}_5\text{Si}_3$ -Kristallite bereits vor dem Ionenbeschuß gebildet wurden, die Kristallinität dieser Proben wird durch den Ionenbeschuß weiter erhöht.

Eine ähnliche Interpretation wie für  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  kann für die  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten anhand der XPS-Analysen gegeben werden. Die Zusammenhänge im System Ir-Si sind komplizierter, hinsichtlich der Elektronenstruktur ist mindestens eine zusätzliche Komponente im Vergleich zu Re-Si ausgezeichnet. Mit den TEM-Untersuchungen an einer  $\text{Ir}_{0.36}\text{Si}_{0.64}$ -Schicht sind die zwei iridiumreichen Ir-Si-Komponenten der XPS-Faktoranalyse in erster Näherung als Abbild der elektronischen Struktur von atomaren Nahordnungen (Silizidbindungen) mit Neigung zur Kristallisation von  $\text{IrSi}$  bzw.  $\text{Ir}_2\text{Si}$  anzusehen.

Die Verschiebung der Valenzbandkante zeigt deutliche Abweichungen vom ursprünglichen Transportverhalten der Schichten und korreliert mit den Anteilen siliziumreicher PCs der FA-Ergebnisse für die  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$ - und die  $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten. Die jeweilige PC  $\text{MeSi}_v$  steht demnach in Zusammenhang mit der halbleitenden Phase des Me-Si-Systems. Folglich führt der  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß im siliziumreichen Konzentrationsbereich der Systeme Re-Si und Ir-Si zur Bildung des halbleitenden Disilizids, welches zudem elektronenspektroskopisch ausgezeichnet ist und in seinen Phasenanteilen im XPS-Untersuchungsgebiet mittels FA bestimmt werden kann. Für die  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten ist der Einfluß des  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschusses deutlich geringer, es wurden geringe Cr-Anreicherungen festgestellt. Die Zusammensetzung für den Übergang zum metallischen Verhalten weicht weniger von der kritischen Konzentration des Halbleiter-Metall-Übergangs ab als bei den anderen beiden durch Silizidbildungen geprägten Systemen. Trotzdem kann auf Grundlage der XPS-Messungen nach der Oberflächenpräparation mittels Ionenbeschuß auch für die  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten die Silizidbildung nicht ausgeschlossen werden.

#### 5.4. Tiefenprofil- und Faktoranalyse eisenimplantierter Siliziumwafer

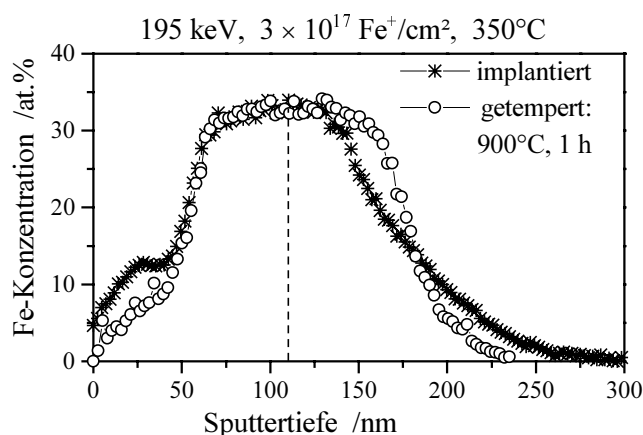
Im Unterschied zu den vorangegangenen Kapiteln werden im folgenden Proben bekannter Silizidzusammensetzung (Kap. 4.2., Tab. 4-3) untersucht. Die Proben wurden durch Fe-Implantation in n-leitende Si(111)-Wafer bei 350°C hergestellt, wobei die Implantationsfluenz entscheidend dafür ist, welche Silizide sich bilden [Dob 98]. Tiefenselektive Phaseninformationen sind zum Verständnis der bei der Ionenstrahlsynthese (IBS) ablaufenden Prozesse erforderlich [Man 92] und könnten bei entsprechender Bindungsspezifität aus XPS-Messungen gewonnen werden. Im Zusammenhang mit den bisherigen Untersuchungen ist zu fragen, ob sich die Silizidbindungen der eisenimplantierten Proben in den XPS-Spektren auszeichnen und sich somit die Faktoranalyse auf ein weiteres Me-Si-System anwenden läßt. Überdies wird wiederum der  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß zum Sputterabtrag eingesetzt, und es ist zu klären, inwieweit die Silizide modifiziert werden.

##### 5.4.1. Ionenstrahlinduzierte Phasentransformation von $\beta\text{-FeSi}_2$

Hinsichtlich der Sputtermodifizierung von Fe-Si-Proben wurde in dieser Arbeit im Kap. 5.2.2. bereits ein XPS-Sputterexperiment vorgestellt. Der  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß einer  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht führte zur Fe-Anreicherung im mittels XPS untersuchten oberflächennahen Bereich (Abb. 5-25a). Überdies erlaubten die FA-Ergebnisse (Abb. 5-34) die Deutung, daß die Fe-Anreicherung im Sputterverlauf von den Disilizidverhältnissen der Ausgangsschicht zu Monosilizidkonfigurationen im XPS-Untersuchungsgebiet führt.

Im folgenden wird eine spezielle Implantationsprobe, die bzgl. Fe einphasig ist und eine vergrabene  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht mit Atomen des Mößbauerisotops  $^{57}\text{Fe}$  enthält, untersucht. Neben der mit XPS zu studierenden Bindungsspezifität nach dem Sputterabtrag können Phasenuntersuchungen mittels Mößbauerspektroskopie (CEMS) vorgenommen werden. Mit den ergänzenden CEMS-Untersuchungen sollte es möglich sein, die sich bei den Sputterabtragbedingungen in den XPS-Analysen (Abb. 5-34) andeutende Phasenmodifizierung und Phasentransformation nachzuweisen.

#### Konzentrations-Tiefenprofile und XPS-Faktoranalyse

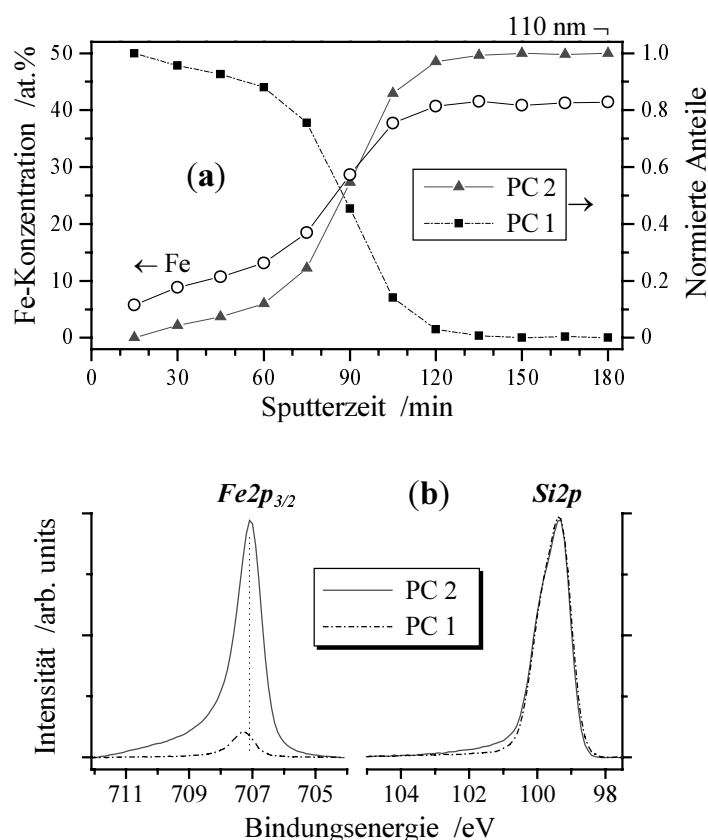


**Abb. 5-48.** AES-Tiefenprofile der Fe-Konzentration für die Implantationsprobe nach der Implantation und nach der Wärmebehandlung [Dob 99]. Die Abtragtiefe von 110 nm der nachfolgenden Sputterbehandlung im XPS-Tiefenprofil (Abb. 5-49) ist mit der gestrichelten Linie markiert.

Abb. 5-48 zeigt AES-Tiefenprofile der Implantationsprobe. Bereits nach der Implantation hat sich ein Fe-Konzentrationsplateau mit der stöchiometrischen Konzentration des  $\beta\text{-FeSi}_2$  gebildet. Mit der Wärmebehandlung wird das Konzentrationsprofil symmetrischer und

rechteckförmig, eine in Silizium vergrabene Schicht der Stöchiometrie  $\text{FeSi}_2$  und 100 nm Dicke liegt vor. In der nachfolgenden Sputterbehandlung wurde bis in die Mitte dieser Schicht gesputtert (Abb. 5-49a).

Beim Vergleich mit dem AES-Tiefenprofil der wärmebehandelten Probe fällt die erhöhte Fe-Konzentration des XPS-Tiefenprofils auf: etwa 41 at.% Fe gegenüber den 33 at.% Fe der AES-Messung. Der Unterschied beruht auf der Konzentrationskalibrierung. Die AES-Konzentrationen wurden mit Bezug auf die nominelle Stöchiometrie eines  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Einkristalls bestimmt, zur AES-Messung des Standards mußte jedoch ebenfalls gesputtert werden. Die XPS-Konzentrationen beruhen auf Elementempfindlichkeitsfaktoren. Aus dem Sputterprofil der  $\text{Fe}_{0.32}\text{Si}_{0.68}$ -Schicht (Abb. 5-25a) ist die Fe-Anreicherung durch das  $\text{Ar}^+$ -Sputtern bereits bekannt, nach der Kontaminationsbeseitigung (geringste Schichtstörung) liefert der Bezug auf die Elementempfindlichkeitsfaktoren eine Konzentration von 35 at.% Fe gegenüber den 32 at.% Fe-*bulk*-Konzentration. Folglich sind die berechneten XPS-Konzentrationswerte zumindest plausibel, die vergrabene Disilizidschicht wird ebenfalls mit Fe angereichert. Wegen des AES-Konzentrationsbezugs ist diese Fe-Anreicherung genauso groß wie bei einem  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Einkristall.

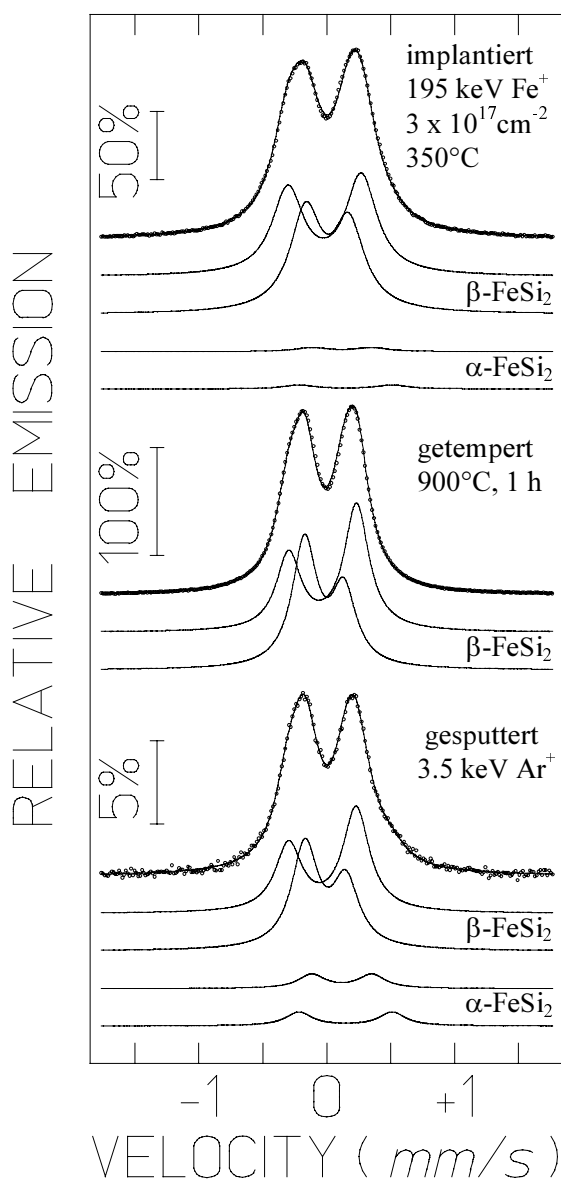


**Abb. 5-49.** XPS-Tiefenprofil mit 3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Sputterabtrag in den Fe-Plateaubereich des AES-Tiefenprofils der wärmebehandelten Implantationsprobe (Abb. 5-48):  
**(a)** Fe-Konzentrationsprofil und Normierte Anteile der PCs der FA,  
**(b)** PCs der FA zugeordnet zu den gemessenen Bindungsenergiebereichen.

Die FA zum XPS-Tiefenprofil (Abb. 5-49) ergibt zwei PCs, wobei die ersten Sputterzyklen wegen der Oberflächenkontamination nicht betrachtet wurden. PC 1 ist siliziumähnlich mit etwa 6 at.% Fe und einer geringen  $\text{Si}2p$ -Peakverschiebung von +0.05 eV gegenüber der  $\text{Si}2p$ -Peaklage eines Si-Standards, einem gesputterten Si(111)-Wafer (ohne Abb.). PC 2 beschreibt das Fe-Konzentrationsprofil, der  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peak ist um -0.2 eV gegenüber dem von PC 1 verschoben,  $\text{Fe}2p_{3/2}$ - und  $\text{Si}2p$ -Peak zeigen eine höher Asymmetrie als die Peaks von PC 1. Eine dritte Fe-Si-PC oder eine PC mit alleinigem Si-Signal sind nicht extrahierbar.

Im Vergleich mit den PCs des Sputterprofils der  $\text{Fe}_{0,32}\text{Si}_{0,68}$ -Schicht (Abb. 5-34a) zeigt sich, daß die  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peaklage der PC 1 noch der Peaklage der PC  $\text{FeSi}_V$  des wenig modifizierten Ausgangszustands der  $\text{Fe}_{0,32}\text{Si}_{0,68}$ -Schicht entspricht, während PC 2 von seiten der Peaklagen und der Fe-Anreicherung der PC  $\text{Fe}_W\text{Si}$  ähnelt und damit als Signal eines beschußinduzierten Zustands anzusehen ist. Der Ausgangszustand der vergrabenen Schicht wird daher nur mit der PC 1 im zur Oberfläche reichenden Schichtausläufer erfaßt, und PC 1 steht folglich für die Si-Matrix mit eingelagerten Disilizidpräzipitaten. Plausibel wird dies auch bei Betrachtung der aufgewendeten Ionenfluenzen für den Sputterabtrag. Zum Abtrag der Oberflächenkontamination waren  $8 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  erforderlich, im Vergleich zur Ionenfluenz von  $1.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  zum Erreichen des Sputtergleichgewichts der  $\text{Fe}_{0,32}\text{Si}_{0,68}$ -Schicht sollte noch etwas vom Ausgangszustand der Probe meßbar sein, dies wird vollständig von PC 1 in Abb. 5-49a erfaßt. Für ein signifikantes Signal der vergrabenen Schicht sind mehr als  $4 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  aufzuwenden, dadurch wird aber die Schicht bereits so stark modifiziert, daß das ursprüngliche Schichtsignal auch nicht mehr annähernd gemessen werden kann. Folglich ist PC 2 ein Signal für den eisenangereicherten Oberflächenzustand der  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht im Sputtergleichgewicht.

### CEMS-Phasenanalyse



Die Konversionselektronen-Mößbauer-Spektren (CEMS) der Implantationsprobe zeigen sowohl nach der Implantation, nach der Wärmebehandlung als auch nach dem  $3.5\text{keV-Ar}^+$ -Ionenbeschuß im wesentlichen das für  $\beta\text{-FeSi}_2$  typische Dublett (Abb. 5-50), sie sind aber entsprechend der Phasenanalysen [Dob 99] nur im Fall der Wärmebehandlung mit dem alleinigen Vorliegen von  $\beta\text{-FeSi}_2$  zu erklären. Aus früheren Untersuchungen von Implantationsproben und von mit  $\text{Si}^+$ -Ionen bestrahlten Proben [Dob 98] ist das  $\alpha\text{-FeSi}_2$  als nächste Phase in Betracht zu ziehen. Dies führt zu einem sehr guten Fit der experimentellen Daten (Abb. 5-50). Andere vermutete Phasen wie  $\gamma\text{-FeSi}_2$ -Prezipitate oder das  $\epsilon\text{-FeSi}$  weisen Mößbauer-Parameter in ihren Spektren auf, die neben dem Dublett der  $\beta$ -Phase nicht zum Fitten der CEM-Spektren der Implantationsprobe genügen [Dob 99].

**Abb. 5-50.** CEMS-Spektren mit Dublett-Fit

[Dob 99] zur Bestimmung der integralen Phasenzusammensetzung der Implantationsprobe nach den Bearbeitungsschritten:

Implantation (oben), Wärmebehandlung (Mitte),  $3.5\text{keV-Ar}^+$ -Ionenbeschuß (unten), letzterer zum XPS-Tiefenprofil der Probe (s. Abb. 5-49).

Die Fits und die benutzten Dublettcurven sind in Abb. 5-50 eingefügt und liefern als Phasenanteile der  $\alpha$ -Phase: 4.0 % nach der Implantation und 13.9 % infolge des 3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschusses zum XPS-Tiefenprofil (Abb. 5-49). Die Phase  $\alpha\text{-FeSi}_2$  ist unterstöchiometrisch mit Fe-Fehlstellen [Mas 92, Dob 98], die integrale CEMS-Phasenanalyse zeigt somit eine siliziumreichere Fe-Si-Schicht im Vergleich zur wärmebehandelten Probe an. Die mittels XPS nachgewiesene Fe-Anreicherung im unmittelbaren Oberflächenbereich ist nicht nachweisbar. Folglich sind die CEMS-Messungen für diesen Oberflächenbereich zu unempfindlich, oder er hat sich nach der Entnahme aus der XPS-Apparatur verändert. Letzteres ist der Fall, wie die Analyse tiefenselektiver CEMS-Messungen (DCEMS, durchgeführt in Duisburg) an der ionenbeschossenen Probe zeigt (ohne Abb.). Die obersten 7 nm der Probe und damit auch der Bereich der XPS-Untersuchungen oxidierte nach dem Ausschleusen aus der XPS-Apparatur und war deswegen den DCEMS-Messungen nicht zugänglich.\* Die DCEMS-Phasenanalyse [Dob 99, Kru 97] ergibt weiter, daß unter diesen 7 nm eine  $\alpha\text{-FeSi}_2$ -Schicht erzeugt wurde, die bis in 25 nm Tiefe reicht. Ab 25 nm Tiefe existiert allein die  $\beta$ -Phase. Somit wird mit DCEMS ein Teilergebnis von TRIDYN-Simulationen (Abb. 5-30) bestätigt: mit dem 3.5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß wird unter der oberflächennahen Fe-Anreicherung eine Si-Anreicherung hervorgerufen bevor das Fe-Konzentrationsprofil für größere Tiefen wieder in die *bulk*-Zusammensetzung übergeht.

Im Ergebnis der kombinierten Analysen mit XPS (*in situ*) und CEMS sowie DCEMS entspricht das festgestellte Fe-Konzentrationsprofil in der ursprünglich in Si vergrabenen  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht qualitativ dem TRIDYN-Simulationsergebnis in Abb. 5-30. Überdies wird nicht nur ein siliziumreicheres Gebiet in einigen Nanometern Tiefe nachgewiesen, sondern zugleich die Phasenumwandlung von  $\beta\text{-FeSi}_2$  in die  $\alpha$ -Phase. Dafür liefern die Rückstoßimplantation von Si, die Störung des  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Gitters durch die eindringenden  $\text{Ar}^+$ -Ionen sowie das Nichtgleichgewicht innerhalb der Stoßkaskaden (lokal erhöhte kinetische Energien) die entscheidenden Randbedingungen: die Bildung der  $\alpha$ -Phase wird wegen der Nichtgleichgewichtsbedingungen möglich,  $\alpha\text{-FeSi}_2$  hat mit nur drei Atomen in der Elementarzelle die einfachere Struktur und kann die für das  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Gitter überzähligen Si-Atome aufnehmen.

#### 5.4.2. Silizidmischungen in Implantationsproben

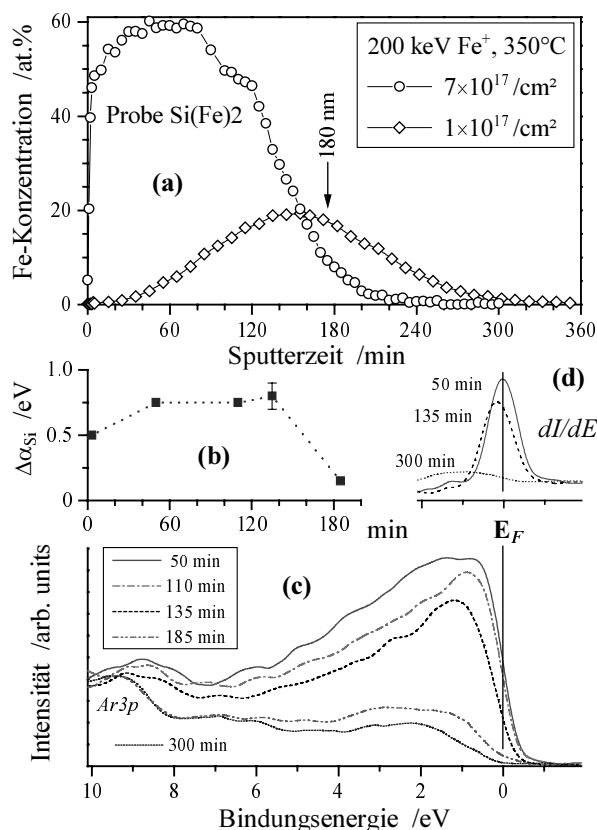
Nach der Untersuchung einer homogenen Fe-Si-Schicht mit nahezu Disilizidzusammensetzung (Kap. 5.2.2., 5.2.5.) sowie einer Probe mit vergrabener  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht (Kap. 5.4.1.) werden nun Implantationsproben mit Silizidmischungen aus  $\beta\text{-FeSi}_2$  und einem weiteren Silizid betrachtet. Es ist angesichts der Kenntnis der integralen Phasenzusammensetzung (Kap. 4.2., Tab. 4-3) zu fragen, ob sich trotz der  $\text{Ar}^+$ -Sputtermodifizierung aus XPS-Tiefenprofilen tiefenselektive Phaseninformationen über die Ausgangsproben gewinnen lassen.

In Abb. 5-51a sind XPS-Tiefenprofile der mit 200keV- $\text{Fe}^+$ -Ionen implantierten Proben dargestellt. Bei niedriger Implantationsfluenz (Probe Si(Fe)1) liegt ein gaußförmiges Fe-Konzentrationsprofil vor. Durch den Zerstäubungsvorgang während des Implantierens (höhere Fe-Fluenz bei Probe Si(Fe)2) rückt das Implantationsprofil näher zur Oberfläche. Überdies zeigt das Konzentrationsprofil eine Schulter in etwa 110 nm Tiefe. Die Änderung des Auger-Parameters für Si mit der Sputterzeit (Abb. 5-51b) zeigt das Vorliegen eines leitfähigeren Mediums als Si im Fe-Implantationsbereich an (s. Kap. 5.3.3.), unterschiedliche Silizidbindungen sind jedoch nicht zu erkennen. Für eine solche Unterscheidung sind die Fe3d-

---

\* Vermutlich diffundierten die Fe-Atome entlang von Korngrenzen zur Rückseite der  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht (s. Konzentrationsprofil der wärmebehandelten Probe in Abb. 5-48).

dominierten Valenzbandspektren\* besser geeignet (Abb. 5-51c). Nach 135 min Sputterzeit (etwa 130 nm abgetragen) liegt eine Verschiebung des Valenzbandpeaks (gestrichelte Linie) und der Valenzbandkante (Abb. 5-51d, gestrichelt) vor. Letztere verschiebt sich um 0.2 eV und zeigt daher eindeutig halbleitendes Verhalten an. Eine Beziehung zur  $\beta$ -Phase ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) liegt vermutlich vor. Zudem liefert die Konzentrationsberechnung gerade 33 at.% Fe zu den 135 min Sputterzeit.



**Abb. 5-51.** XPS-Tiefenprofil und spektrale Eigenschaften für die mit 200keV-Fe<sup>+</sup>-Ionen implantierten Proben (Tab. 4-3):

(a) Fe-Atomkonzentration-Sputterzeit-Verlauf, die Tiefenangabe resultiert aus einer profilometrischen Messung der hochimplantierten Probe Si(Fe)<sub>2</sub>,

(b) Änderung des Auger-Parameters für Si für ausgewählte Punkte (Sputterzyklen) des Tiefenprofils der hochimplantierten Probe Si(Fe)<sub>2</sub>,

(c) Valenzbandspektren zum Tiefenprofil der Probe Si(Fe)<sub>2</sub>,

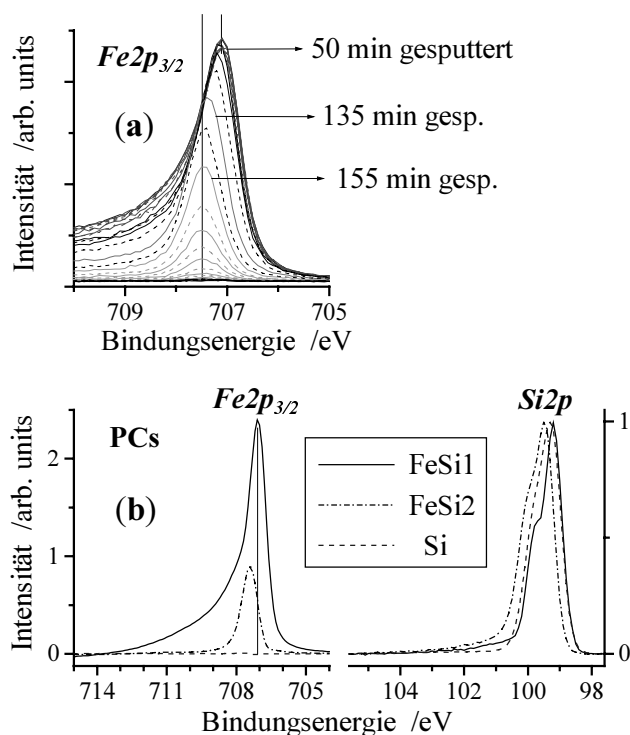
(d) erste Ableitung von Spektren aus (c) (50 min : eisenreich, 135 min : ca. 33 at.% Fe, 300 min : Si-Substrat) zur Bestimmung der energetischen Lage der Valenzband-kante relativ zu  $E_B^F = 0$  eV.

In Abb. 5-52a sind Fe2p<sub>3/2</sub>-Peaks zum Tiefenprofil der Probe Si(Fe)<sub>2</sub> dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich für größere Sputterzeiten als 155 min Peakform und Peaklage nicht mehr ändern. Die 155 min Sputterzeit entsprechen ca. 20 at. % Fe im XPS-Konzentrationsprofil (Abb. 5-51a), demgemäß gibt es im Sputterzeitverlauf der niedrigimplantierten Probe Si(Fe)<sub>1</sub> nur eine Fe2p<sub>3/2</sub>-Spezies. Für höhere Fe-Konzentrationen gibt es bis 33 at.% Fe nur geringfügige Änderungen, darüber hinaus aber deutliche Peakverschiebungen zu kleineren Bindungsenergien und entsprechend dem metallischen Charakter (Abb. 5-51c, d) eine Erhöhung der Peakasymmetrie (s. Kap. 3.3. und [Don 70]).

Ohne die Spektren der kontaminations- sowie oxidbehafteten Oberflächenabschnitte wurden die Fe2p<sub>3/2</sub>- und die Si2p-Spektren nach Untergrundabzug und Normierung (s. Kap. 5.2.5.) sowohl einzeln als auch nach Verkettung der Faktoranalyse (FA) unterzogen. Im Einklang mit der Fe2p<sub>3/2</sub>-Analyse wird für die Probe Si(Fe)<sub>1</sub> nur eine Fe-Si-Komponente neben einer Si-Komponente nachgewiesen. Die PC-Spektren stimmen mit denen der PC FeSi<sub>2</sub> bzw. der PC Si (Abb. 5-52b) des XPS-Tiefenprofils der Probe Si(Fe)<sub>2</sub> überein. Neben der positiven Verschiebung des Fe2p<sub>3/2</sub>-Peaks (+0.35 eV gegenüber der PC FeSi<sub>1</sub>) ist auch der Si2p-Peak der PC FeSi<sub>2</sub> (+0.2 eV gegenüber Si) zu höheren Bindungsenergien (B.E.) verschoben. Letzteres kann nach hochaufgelösten Si2p-Photoemissionsmessungen an *in situ* hergestellten Disilizidfilmen [Bri 94] als charakteristische chemische Verschiebung für Si-Atome in FeSi<sub>2</sub>

\* Verhältnisse berechneter atomarer Wechselwirkungsquerschnitte für Photoionisation nach [Yeh 85]: Fe3d : Fe4s : Si3p = 13 : 4 : 1 bei AlK $\alpha$ -Anregung.

gegenüber Si in einer Si-Matrix (*bulk*) angesehen werden. Die Peaks der PC FeSi1 (Abb. 5-52b) sind hingegen zu kleineren B.E. verschoben, wobei der  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peak sehr asymmetrisch in Richtung höherer B.E. ist.



**Abb. 5-52.** Analyse von Rumpfniveau-peaks zum XPS-Tiefenprofil der hochimplantierten Probe Si(Fe)2:

(a)  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peakformveränderungen im Sputterzeitverlauf, für Sputterzeiten größer als 155 min ( $\leq 20$  at.% Fe) ist die Peaklage konstant,

(b) PCs der FA verketteter  $\text{Fe}2p_{3/2}$ - und  $\text{Si}2p$ -Spektren zugeordnet zu den gemessenen Bindungsenergieregionen, die  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peakpositionen der PCs sind in (a) markiert.

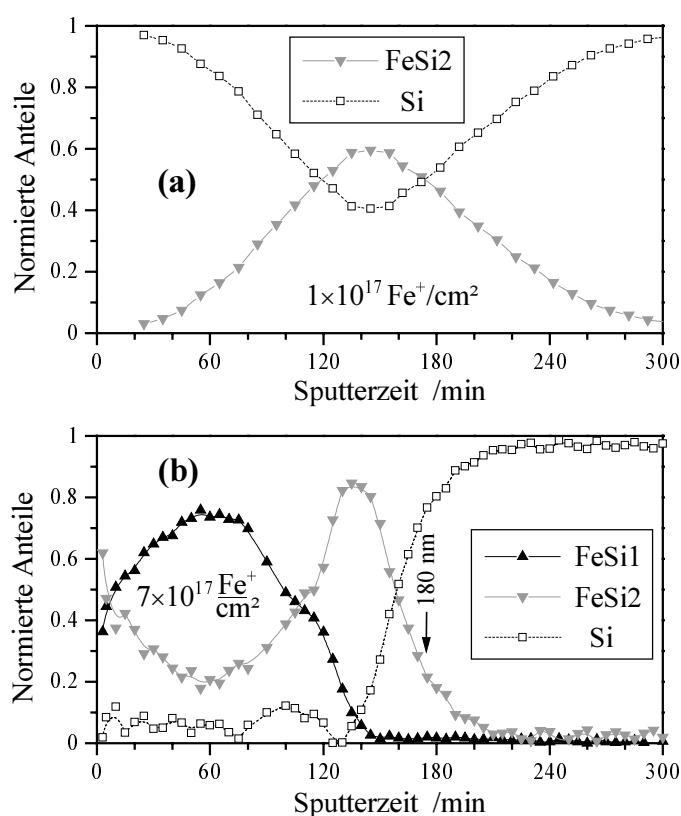
Laut den CEMS-Phasenanalysen (Tab. 4-3) gibt es in der Probe Si(Fe)1 nur Disilizide, während in der Probe Si(Fe)2 sowohl  $\beta\text{-FeSi}_2$  als auch  $\epsilon\text{-FeSi}$  vorliegen. Dies sind bereits wichtige Hinweise für die Interpretation der FA-Ergebnisse. Unterschiedliche Disilizide konnten in der Probe Si(Fe)1 mittels XPS

sowie FA nicht festgestellt werden. Die PC FeSi2 ist somit als 'Disilizid'-Mischkomponente zu interpretieren. Sie hat ihren maximalen Anteil an den XPS-Spektren der Probe Si(Fe)2 nach 135 min Sputterzeit und ist daher schon durch das oben beschriebene Verhalten des Valenzbandes ausgezeichnet. Durch die Normierung (R6) wird ersichtlich, daß die FeSi1-Komponente einen Eisenüberschuß in Form einer mehr als doppelt so großen  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Intensität gegenüber der 'Disilizid'-Komponente hat. Eine 'Monosilizid'-Komponente der Stöchiometrie Fe:Si = 1:1 wird folglich in den XPS-Spektren nicht detektiert.

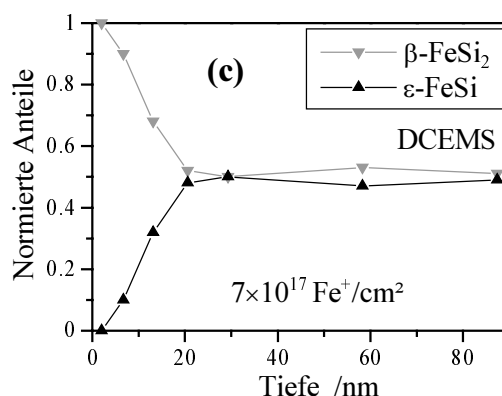
In Abb. 5-53 sind die nach Gleichung (R3) normierten Anteile der PCs (Abb. 5-52b) dargestellt. Die mit der PC FeSi2 beschriebene 'Disilizid'-Mischung weist ebenso wie der Fe-Konzentrationsverlauf in der niedrigimplantierten Probe Si(Fe)1 (Abb. 5-51a) ein gaußförmiges Profil über der Sputterzeit auf (Abb. 5-53a). Mit der Annahme einer Stöchiometrie Fe:Si = 1:2 für die 'Disilizid'-Komponente stimmt das aus den Anteilen der PC FeSi2 für die Probe Si(Fe)1 berechnete Fe-Konzentrationsprofil mit dem in Abb. 5-51a überein (ohne Abb.). In der hochimplantierten Probe Si(Fe)2 bestimmt die PC FeSi2 das Implantationsprofil erst nach der Schulter im Fe-Konzentrationsprofil (Abb. 5-51a, 5-53b). Im Bereich der Profilschulter haben die Fe-Si-PCs gleiche Anteile. Die normierten PC-Anteile vor der Schulter im Konzentrationsprofil können mit einer tiefe aufgelösten CEMS-Phasenanalyse der Ausgangsprobe verglichen werden. Die Anteilverläufe der beiden PCs mit der Sputtertiefen entsprechen qualitativ dem DCEMS-Ergebnis nach [Kru 97] in Abb. 5-53c. Einerseits überwiegt die 'Disilizid'-Komponente der FA und der DCEMS-Analyse an der Probenoberfläche und nimmt auf geringere Anteile in 20 nm bis etwa 80 nm Tiefe ab, andererseits sind die Anteile der Disilizidphase  $\beta\text{-FeSi}_2$  deutlich größer als die der 'Disilizid'-Komponente PC FeSi2. Die Abweichungen der XPS-FA sind in erster Linie als Folge der Sputtermodifizierung anzusehen. Dabei ist davon auszugehen, daß sowohl das Disilizid als auch das Monosilizid durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß modifiziert werden. Nach der XPS-FA der niedrigimplantierten Probe Si(Fe)1 bleibt für Fe-Konzentrationen  $\leq 20$  at.% zumindest eine Disilizidnährordnung im



argonbeschossenen XPS-Untersuchungsgebiet bestehen. Mit Blick auf die Ergebnisse des Kap. 5.4.1. ist das Ausmaß der Fe-Anreicherung entscheidend dafür, daß das Fe-Atom in einer Disilizidbindung verbleibt bzw. eine solche beim Abklingen der Stoßkaskade erneut eingeht. Gemäß der 'Disilizid'-Zuordnung zur PC FeSi<sub>2</sub> erfaßt die PC FeSi<sub>1</sub> in der FA zum Tiefenprofil der hochimplantierten Probe Si(Fe)<sub>2</sub> sowohl die Modifizierung des Monosilizids als auch Transformationen des 'Disilizids' zu eisenreicheren (> 33 at.% Fe) Atomkonfigurationen. Trotz der Ar<sup>+</sup>-Sputtermodifizierung sind die XPS-Tiefenprofile mit FA (Abb. 5-53a, b) ein Fortschritt gegenüber dem DCEMS-Ergebnis (Abb. 5-53c). Da anscheinend die primäre Phasen-Tiefenstruktur der Implantationsproben im wesentlichen von der XPS-FA wiedergegeben wird, kann der gesamte Implantationstiefenbereich hinsichtlich der Phasenzusammensetzung analysiert werden. Damit läßt sich die Phasenbildung des Implantationsprozesses wie folgt interpretieren: Bei niedriger Fe-Implantationsfluenz entstehen gaußförmige Implantationsprofile mit Nukleation von Disilizidpräzipitaten\*. Nach [Dob 98] nimmt mit zunehmender Fe-Implantationsfluenz die Anzahl und die Größe der FeSi<sub>2</sub>-Präzipitate zu. Schließlich werden die Präzipitate überlappen und entsprechend der erhöhten lokalen Fe-Konzentration bei weiteren Stoßkaskaden (Energieeintrag durch die Fe<sup>+</sup>-Projektile) das Monosilizid bilden. Diese Phasentransformation ist wegen der geringeren Bildungswärme im Vergleich zu den Disiliziden [Pre 93] auch thermodynamisch begünstigt. Das Wachsen der zusätzlichen FeSi-Phase verursacht die Schulter im Fe-Konzentrationsprofil, eine weitere Schulter in unmittelbarer Oberflächennähe ist weniger ausgeprägt wegen der Oberflächenzerstäubung während des Implantierens.



**Abb. 5-53.** Ergebnisse der FA der XPS-Tiefenprofile (Abb. 5-51a) sowie einer DCEMS-Phasenanalyse nach [Kru 97] der mit  $200\text{keV-Fe}^+$ -Ionen implantierten Proben (Tab. 4-3), normierte Anteile: (a) der PCs der XPS-FA (Abb. 5-52b) der Probe Si(Fe)<sub>1</sub>, (b) wie (a) für Probe Si(Fe)<sub>2</sub> sowie (c) der Fe-Si-Phasen aus der DCEMS-Analyse der hochimplant. Probe Si(Fe)<sub>2</sub>.



\* Die Bedingungen für die Keimbildung unter Implantationsbedingungen wurden in [Dob 98, Man 92] zusammengestellt.

### 5.4.3. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Eisenimplantierte Siliziumproben mit bekannter Silizidzusammensetzung wurden mittels Tiefenprofil- und Faktoranalyse (FA) untersucht.

Zur näheren Begutachtung der  $\text{Ar}^+$ -Beschußmodifizierung wurde eine Implantationsprobe mit einer einzelnen Disilizidphase analysiert. Es handelte sich um eine Si-Probe mit einer vergrabenen  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht, wobei das gewählte Disilizid sowohl für den Nachweis in CEMS- als auch in XPS-Untersuchungen günstig ist. Letztere zeigen beim Durchsputtern in die  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht eine Fe-Anreicherung, das ursprüngliche Schichtsignal wird nicht mehr gemessen, stattdessen wird mit der XPS-FA ein beschußinduzierter Zustand aufgezeigt. TRIDYN-Simulationen haben gezeigt (Kap. 5.2.), daß unter der oberflächennahen Fe-Anreicherung beim  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß von  $\text{FeSi}_2$ -Mischschichten Si angereichert wird. Diese Si-Rückstoßimplantation begünstigt die mittels CEMS nachgewiesene Transformation von  $\beta\text{-FeSi}_2$  in die eisenärmere und strukturell einfachere  $\alpha$ -Phase. Zudem ergibt die tiefenaufgelöste Phasenanalyse (DCEMS), daß sich sogar eine  $\alpha\text{-FeSi}_2$ -Schicht mit etwa 18 nm Dicke über der  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Schicht bildet. Mit der Kombination von XPS- und (D)CEMS-Messungen läßt sich somit in diesem Fall die  $\text{Ar}^+$ -Beschußmodifizierung aufklären, und es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit Konzentrationsverläufen aus TRIDYN-Simulationen und eine mit 25 nm drastische Modifizierungstiefe.

Trotz der  $\text{Ar}^+$ -Beschußmodifizierung sind die XPS-Tiefenprofile mit FA für die Untersuchung von Proben mit Silizidmischungen von Vorteil gegenüber einer DCEMS-Phasenanalyse, denn der gesamte Implantationstiefenbereich kann hinsichtlich der Phasenzusammensetzung tiefenaufgelöst analysiert werden. Laut CEMS-Untersuchungen enthielten die eisen-implantierten Si(111)-Wafer Eisensilizidmischungen aus  $\beta\text{-FeSi}_2$  und einem weiteren Silizid. Dies wurde zur Interpretation der FA der XPS-Daten benutzt, wobei eine Si-Komponente, eine 'Disilizid'-Komponente und eine eisenreichere Fe-Si-Komponente unterschieden werden. Die 'Disilizid'-Komponente ist mit ihren deutlichen Peakverschiebungen von Si2p- und Fe2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveaus sowie der Verschiebung der Valenzbandkante in den XPS-Messungen ausgezeichnet. Die ursprünglich in den Proben vorhandenen unterschiedlichen Disilizide sind nicht zu unterscheiden, oder die 'Disilizid'-Spektren beschreiben generell eine mit dem Ionenbeschuß generierte Disilizidnahordnung. Mit der eisenreicheren Fe-Si-Komponente wird die  $\text{Ar}^+$ -Beschußmodifizierung des vormaligen Monosilizids in der hochimplantierten Probe und die Transformationen des 'Disilizids' zu eisenreicheren (> 33 at.% Fe) Atomkonfigurationen erfaßt, die Zuordnung zu einer eisenreichen Phase ist nicht eindeutig möglich. Gleichwohl ist die Anzahl der Hauptkomponenten der FA in Übereinstimmung mit der integralen Phasenanalyse (CEMS) der Proben. Mit der angegebenen Deutung der Hauptkomponenten kann die Phasen-Tiefenstruktur der Implantationsproben im wesentlichen durch die XPS-FA offengelegt werden, so daß die Phasenbildung unter den zur Probenherstellung gewählten Implantationsbedingungen interpretiert werden kann.

## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden binäre  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Mischschichten mit  $\text{Me} = \text{Re}, \text{Ir}, \text{Cr}, \text{Fe}$  sowie die Schichtsysteme  $\text{Re}/\text{Si}/\text{Re}$  auf  $\text{Si}$ -Substrat und eisenimplantierte Silizidproben  $\text{Si}(\text{Fe})$  nach Oberflächenpräparation mittels Ionenbeschuß untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag in der Aufklärung der Sputtermodifizierung und der Elektronenstruktur der  $\text{Me}_x\text{Si}_{1-x}$ -Mischschichten unter Berücksichtigung ionenstrahlinduzierter Phänomene. Als Untersuchungsmethoden wurden die Photoelektronenspektroskopie (XPS), die Augerelektronenspektroskopie (AES) sowie ergänzende Methoden zur Analyse von Mikro- und Nanostruktur eingesetzt.

Die eingesetzte Methodenkombination XPS, AES, REM, TEM, CEMS war erfolgreich bei der Charakterisierung der dünnen Schichten hinsichtlich atomarer Zusammensetzung, Tiefenstruktur, Bindungsspezifität und Phasenanalyse im Nanometerbereich und erlaubt weiterführende Interpretationen in der XPS-Analyse.

Der Ionenbeschuß wurde standardmäßig zur Präparation kontaminationsfreier Oberflächen vor den XPS/AES-Untersuchungen eingesetzt. Zur Analyse und Charakterisierung der Sputtermodifizierung wurden Modellproben mit speziell vorgegebener Tiefenstruktur und Phasenzusammensetzung untersucht sowie für die Mischschichten die Ionenstrahlparameter variiert.

Der  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß führt zur  $\text{Me}$ -Anreicherung im Oberflächenbereich aller untersuchten  $\text{Me-Si}$ -Proben. Die Änderung der Ionenmasse hat eine geringe Auswirkung auf die  $\text{Me}$ -Anreicherung. Wesentlich für die Beschußmodifizierung sind Energie und Einfallswinkel der Edelgasionen: es tritt eine größere Modifizierung bei 1 keV gegenüber 3.5 keV sowie bei  $30^\circ$  gegenüber  $85^\circ$  auf.

Hauptgrund für die Reaktion auf die Variation der Ionenstrahlparameter ist die Überlagerung von variiertem Modifizierungstiefe und der XPS-Informationstiefe. Dynamische Monte-Carlo-Simulationen mit Zweierstoßnäherung (T-DYN und TRIDYN) stimmen bei Berücksichtigung der XPS-Informationstiefe qualitativ mit den Konzentrationsveränderungen der Beschußexperimente überein: als Ursachen für die Metall-Anreicherungen sind Vorzugseffekte im Sputterabtrag (Vorzugssputtern von  $\text{Si}$ ) und im atomaren Mixing zu erkennen. Zusätzlich müssen sputterinduzierte Rauigkeiten und insbesondere die beschußinduzierte Silizidbildung in der Analyse der  $\text{Me-Si}$ -Proben beachtet werden.

Die Silizidgenerierung erfolgt mit keV-Edelgasionen, d. h. im Regime der linearen Stoßkaskaden und damit ohne dauerhafte Probenerwärmung. Dabei kann die ionenstrahlinduzierte Phasenbildung unter den Sputterabtragbedingungen von der durch Wärmebehandlung erzielbaren abweichen, wie für die Systeme  $\text{Re-Si}$  und  $\text{Fe-Si}$  nachgewiesen wurde. Defekterzeugung und beschußinduzierte Konzentrationsgradienten sind als Triebkräfte für die Silizidbildung und -transformation anzusehen. Überdies wird die Kinetik der Phasenbildung über Vorzugseffekte in der atomaren Umlagerung beeinflusst. Infolge veränderter atomarer Nachbarschaften und der energetischen Anregung sind andere Minima der Freien Energie für das lokale System möglich, und es können sich neue Silizid-Verbindungen bilden.

In TEM-Untersuchungen wurde die beschußinduzierte Silizidbildung nachgewiesen. Für Mischschichten bleiben jedoch korrespondierend zum Ausgangszustand auch amorphe Bereiche im Untersuchungsgebiet, weshalb die XPS-Untersuchungen der spektralen Eigenschaften der ionenbeschossenen Proben in einem Nahordnungsbild zu interpretieren sind: silizidähnliche atomare Konfigurationen (Nahordnungen mit Silizidbindungen) mit Neigung zur Kristallisation (Fernordnung).

XPS und AES sind einander ergänzende Methoden zur Bewertung von sogenannten *chemical shifts* der Rumpfniveaueaks. Dabei sind die Modellvorstellungen zur Auger-Parameter-Relation nützlich zur Analyse der Bindungsspezifität in den XPS-Spektren.

In Erweiterung der Peaklagenanalyse wurden eine vollständige Spektrenbewertung mittels Faktoranalyse und Untersuchungen zur Valenzbandstruktur vorgenommen.

Für die Faktoranalyse (FA) ist die Spektrenvorbehandlung auch bei XPS- und AES-Tiefenprofilen wichtig. Die Datenvorbehandlung umfaßt die Kalibrierung der Energieskala bzgl. einer Energiereferenz, den Untergrundabzug, die Spektrenskalierung und als Erweiterung der FA die Spektrenverkettung mit dem Ziel, die probenspezifischen Signale zu verstärken. Mit der FA werden einerseits Hauptkomponenten in großen Datenmengen mit Wichtung bezüglich Signal und Rauschen herausgefunden (Hauptkomponentenanalyse), andererseits ist die FA eine nützliche Methode zur Peakformanalyse (Transformation der Hauptkomponenten zu spektroskopisch relevanten Basisspektren). Bei verketteten XPS-Spektren ist die FA zudem geeignet zum Aufzeigen von Elementkorrelationen, zur Extraktion verdeckter Peaks sowie teilweise zur quantitativen Phasenanalyse.

Im Rahmen der Untersuchungen zur atomaren und Phasenzusammensetzung sowie zur elektronischen Struktur erweist sich die Interpretation mittels beschußinduzierter 'Phasen' als geeignet zur Identifizierung der Hauptkomponenten der FA. Mit der Komplexität des Me-Si-Phasensystems (Anzahl thermodynamisch stabiler Phasen) steigt die Anzahl der zur Spektrenreproduktion nötigen Hauptkomponenten. Die elektronische Struktur von mit geringer Ionenfluenz belasteten Re-, Ir-, Fe-Si-Ausgangsproben ist bereits durch Silizidbindungen geprägt. 'Disilizide' sind in den Elektronenspektren ausgezeichnet, 'Monosilizide' waren nicht eindeutig zuzuordnen bzw. nachweisbar. Ungeachtet letzterem gelingt es im Fall der eisenimplantierten Proben Si(Fe), deren Phasen-Tiefenstruktur im wesentlichen durch die XPS-FA aufzuklären. Für  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten ist zumindest eine beschußinduzierte Cr-Anreicherung nachweisbar, und die Disilizidbildung ist nicht auszuschließen. Aufgrund der Sputtermodifizierung sind Aussagen zum elektrischen Transportverhalten der ursprünglich amorphen Mischschichten nur noch indirekt möglich. Valenzbandspektren mit Bandaufspaltung können als Indiz für kovalente Silizidbindungen angesehen werden. Die Verschiebung der Valenzbandkante erfolgt in charakteristischer mit den Faktoranalyseergebnissen korrespondierender Weise infolge der Bildung halbleitender 'Phasen' (halbleitende atomare Nahordnungen).

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, daß Aussagen über mögliche Phasen der Me-Si-Proben möglich sind, was zukünftige *in situ*-Untersuchungen an Me-Si-Systemen sinnvoll macht.

## 7. Anhang

### 7.1. Quantifizierung elementspezifischer, integraler Intensitäten

In diesem Kapitel wird ausgehend von Signalintensitäten die Konzentrationsbestimmung des Kapitels 3.1. hergeleitet. Überdies wird gezeigt, wie Konzentrationsprofile aus Monte-Carlo-Rechnungen zur Ionenbeschußsimulation im Zusammenhang mit der hier vorgestellten Quantifizierung von XPS- bzw. AES-Intensitäten ausgewertet werden (Kap. 5.1.-5.3.).

#### XPS-Quantifizierung

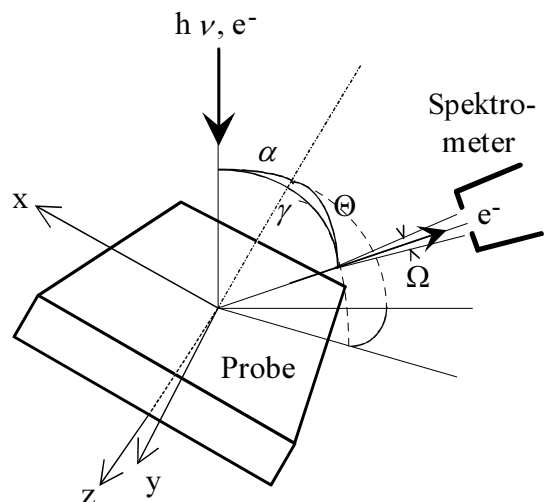
Den Ausgangspunkt zur Konzentrationsbestimmung bildet die allgemeine Formel für die Signalintensität eines Photoelektronenpeaks nach *Seah* [Sea 80]:

$$I_A = \sigma_A(h\nu) \int_{\gamma} L_A(\gamma) \int_{\Omega} \int_{x,y} J_0(x,y) T(x,y,\Omega, E_A) D(E_A, \Omega) \times \int_z N_A(x,y,z) \exp\left[\frac{-z}{\lambda_m(E_A) \cos\Theta}\right] dz d\Omega dx dy d\gamma \quad (\text{A1})$$

$A, B$	Elemente in Matrix $m$
$x, y, z$	Ortskoordinaten in der Oberflächenebene der Probe; Probentiefe
$N_A(x, y, z)$	Atomdichte für Element $A$
$X_A(x, y, z)$	Atomanteil an Element $A$
$a_m^3$	mittleres Atomvolumen in Matrix $m$
$I_A, I_A^{st}$	Photoelektronenstrom von Element $A$ in Matrix $m$ bzw. vom Standard
$\sigma_A$	Wechselwirkungsquerschnitt für Photoionisation von einem atomaren Subniveau des Atoms $A$ bei einer Photonenenergie $h\nu$
$E_A$	kinetische Energie des Photoelektrons vom Element $A$
$\lambda_m(E_A)$	mittlere freie Weglänge des Elektrons der Energie $E_A$ in der Matrix $m$
$J_0(x, y)$	einfallender Photonenfluß (Variation mit $z$ gegenüber $\lambda_m$ vernachlässigbar)
$\gamma$	Photon-Photoelektron-Winkel
$L_A(\gamma)$	Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen relativ zum Röntgenstrahl
$\Theta$	Abnahmewinkel zum Spektrometer
$\Omega$	Raumwinkel in Spektrometereintrittsspalt
$T(x, y, \Omega, E_A)$	Transmissionsfunktion des Spektrometers bzw. des Energieanalysators
$D(E_A, \Omega)$	Übertragungsfunktion des Elektronendetektors

Die relative Anordnung von Anregungsquelle, Probe, Elektronenspektrometer sowie das Koordinatensystem für die Analyse sind in Abb. 7-1 wiedergegeben.

**Abb. 7-1.** Probe mit Koordinatensystem relativ zum anregenden Röntgen- ( $h\nu$ ) bzw. Elektronenstrahl ( $e^-$ ) und zum Elektronenspektrometer.



Mit den Annahmen, daß der in die Probe einfallende Photonenfluß uniform ist, das Spektrometer hauptsächlich Elektronen unter dem Winkel  $\Theta$  akzeptiert und eine schichtweise homogene Durchmischung bei ebener Oberfläche im Untersuchungsgebiet vorliegt, vereinfacht sich (A1) zu:

$$I_A = I_0 \sigma_A(h\nu) L_A(\gamma) T(E_A) D(E_A) \cdot \int_z N_A(z) \exp\left[\frac{-z}{\lambda_m(E_A) \cos \Theta}\right] dz \quad (A2).$$

In der letzten Integration steckt die Austrittswahrscheinlichkeit für die in der Tiefe  $z$  ausgelösten Elektronen. Die Exponentialfunktion bewirkt, daß Beiträge aus größeren Tiefen vernachlässigbar sind. Ist die Probe homogen zusammengesetzt, so kann die Integration für  $z \rightarrow \infty$  ausgeführt werden. Üblicherweise wird von einer homogenen Durchmischung bis in eine Tiefe von mehreren freien Weglängen  $\lambda(E_A)$  ausgegangen.

$$I_A = I_0 \sigma_A(h\nu) L_A(\gamma) T(E_A) D(E_A) \cdot N_A \lambda_m(E_A) \cos \Theta \quad (A3)$$

Wie in Kapitel 3.1. durchgeführt, können nun geräte-, element- und matrixspezifische Faktoren in einem atomaren Empfindlichkeitsfaktor  $S_A$  [Wag 81] zusammengefaßt werden, man erhält:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{S_A \cdot N_A}{S_B \cdot N_B} \quad \text{mit} \quad S_A = \sigma_A L_A T_A D_A \lambda_m \quad (A4).$$

Dies führt zur Gleichung (S3) als erste Möglichkeit zur Konzentrationsbestimmung. Zusätzliche Standardmessungen unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie für die unbekannte Probe liefern:

$$\frac{I_A}{I_A^{st}} = \frac{X_A a_m^{-3} \lambda_m(E_A)}{X_A^{st} (a_A^{st})^{-3} \lambda_A^{st}(E_A)} \quad \text{mit} \quad N_A = \frac{X_A}{a_m^3} \quad (A5)$$

Diese Intensitätsverhältnisse sind von der Gerätespezifität unabhängig, die (A4) innewohnende Matrixabhängigkeit ist abgespalten und kann als Matrixfaktor  $F_{AB}$  (S5) geschrieben werden. Atomanteile sind dann nach Gleichung (S6) bestimmbar.

### AES-Quantifizierung

Das Vorgehen zur AES-Quantifizierung ist analog zum vorangegangenen Abschnitt mit einem Ansatz entsprechend (A1) [Sea 90]. Zusätzlich ist die Ionisierung im Untersuchungsgebiet infolge Elektronenrückstreuung zu berücksichtigen. Für eine homogen zusammengesetzte Probe ergibt sich vergleichbar mit (A3):

$$I_A = I_0 \sigma_A(E_p) w_{jkl} [1 + r_m(E_A^j, E_p, \alpha)] T(E_A) D(E_A) \cdot N_A \lambda_m(E_A) \cos \Theta \quad (A6)$$

$I_A, I_A^{st}$	Augerelektronenstrom von Element $A$ in Matrix $m$ bzw. vom Standard
$I_0, E_p$	Strom und Energie der Elektronen des Primärstrahls
$\alpha$	Einfallswinkel des Elektronenstrahls zur Probennormalen (Abb. 7-1)
$E_A^j$	Bindungsenergie der Elektronen auf dem primär zu ionisierenden Niveau $j$
$\sigma_A$	Wechselwirkungsquerschnitt für die Ionisation des primären Niveaus $j$ des Atoms $A$ durch Elektronen der Energie $E_p$
$w_{jkl}$	Wahrscheinlichkeit für den Augerübergang $jkl$ zur Füllung des Lochs in $j$
$1 + r_m$	matrixabhängiger Rückstreufaktor für die Ionisierung von $A$ mit $E_A^j$
$E$	kinetische Energie des Augerelektrons vom Element $A$

Wegen der hohen Energien des Primärstrahls wirkt sich über die Rückstreuung das Probenvolumen auf die Auger-Signalintensitäten aus. Für (A6) ist daher eine konstante

Probenzusammensetzung bis in eine Tiefe von etwa 100 nm erforderlich [Bis 67, QUA 91]. Dann können im Vergleich zu Elementstandards Atomanteile nach Gleichung (S6) mittels des Matrixfaktors (S14) bestimmt werden.

### Quantifizierung von Konzentrationsverläufen dynamischer TRIM-Simulationen zum Vergleich mit XPS-Messungen nach Sputterabtrag

Zur Interpretation von XPS-Messungen nach Sputterabtrag wurden Computersimulationen [Bie 91; Möl 84, 88] durchgeführt. Für den direkten Vergleich sind die simulierten Konzentrationsverläufe in integrale Intensitäten bzw. Konzentrationen mit Rücksicht auf die XPS-Informationstiefe umzurechnen. In der Simulation ist das Target in mehrere Schichten (*channels*) mit zum Teil unterschiedlicher Dicke, aber jeweils homogener Zusammensetzung unterteilt. XPS-Intensitäten von einer solchen Probe ergeben sich nach Gleichung (A2), indem die Integration durch eine Summation ersetzt wird.

$$I = I_0 \sigma(h\nu) L(\gamma) T(E) D(E) \cdot \sum_i N_i(z_i) \exp\left[\frac{-z_i}{\lambda_i(E) \cos \Theta}\right] \quad (\text{A7})$$

$$z_i = \sum_{k=1}^i d_k - d_i / 2 \quad \text{mit} \quad d_k = \sum_j e_j a_j^3 / q \quad (\text{A8})$$

$e_j$  Atomanzahl des Elements  $j$  im *channel*  $k$   
bezogen auf die Sputterfläche  $q$

Zum Vergleich mit Experimenten an Zweikomponentensystemen werden Gleichungen analog zu (A4) und (S5) bzw. (S6) benötigt. Als Standard für Mischschichten dient das ungesputterte Target mit dessen homogener Durchmischung zu Simulationsbeginn. Für Targets mit Konzentrationstiefenverläufen sind Intensitäten von homogenen Standards mit Vorgabe der gleichen *channel*-Abfolge wie im ungesputterten Target (gleiche Atomanzahl pro *channel*) zu bestimmen. Anstelle von (A5) ergibt sich:

$$\frac{I}{I^{st}} = \frac{\sum_i X_i a_i^{-3} \exp\left[\frac{-z_i}{\lambda_i(E) \cos \Theta}\right]}{X^{st} (a^{st})^{-3} \sum_j \exp\left[\frac{-z_j}{\lambda^{st}(E) \cos \Theta}\right]} \quad \text{mit} \quad N_i(z_i) = \frac{X_i}{\sum_k X_k a_k^3} \quad (\text{A9}).$$

$a_i$  ist von den Atomanteilen der einzelnen *channels* abhängig, wohingegen das mittlere Atomvolumen des Standards  $(a^{st})^3$  konstant bzw. *channel*-unabhängig ist. Ein Matrixfaktor wie in (S5) ist aus den Summenquotienten für die Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente nicht abspaltbar. Dementsprechend ergibt sich zunächst nur ein (A4) äquivalentes Konzentrationsverhältnis mit:

$$\frac{\tilde{X}_A}{\tilde{X}_B} = \left[ \frac{a_B^{st}}{a_A^{st}} \right]^3 \frac{I_A / I_A^0}{I_B / I_B^0} \quad \text{mit} \quad I^0 = I^{st} / X^{st} \text{ normalisiert} \quad (\text{A10})$$

Die Atomdichtekorrektur für einen Mischschichtstandard entfällt, da ein mittleres Atomvolumen mit  $a^{st} = a_A^{st} = a_B^{st}$  verwendet wird. Die verbleibende Matrixabhängigkeit könnte im Sinne einer Mittelung mit dem  $\lambda_m$ -Verhältnis der homogenen Durchmischung (S5) ansatzweise korrigiert werden, wobei für  $\lambda_m$ :

$$\lambda_m = \sum_j \exp\left[\frac{-z_j}{\lambda_j(E) \cos \Theta}\right] / \cos \Theta \quad (\text{A11})$$

zu setzen ist. Für große kinetische Energien liefert dieser Ansatz jedoch die Näherung (S10) und damit einen nur geringfügig von eins abweichenden Korrekturfaktor  $F_{AB}$ .

## 7.2. Faktoranalyse und Matrizenformalismus

Die Faktoranalyse (FA) ist eine mathematische Methode zur Analyse multidimensionaler Datenfelder. Es wird davon ausgegangen, daß sich die einzelnen Datensätze  $D_k$  als lineare Summe von  $m$  Produkttermen  $R_j \cdot c_{jk}$  schreiben lassen. Dann gilt für die einzelnen Datenpunkte:

$$y_{ik} = \sum_{j=1}^m r_{ij} \cdot c_{jk} \quad (\text{A12}).$$

Wie in Kapitel 3.3. angegeben, ist die FA damit eine alternative Methode zum Peakfitten von Spektren. Sie ermöglicht ohne Vorkenntnisse zur Anzahl und Form von Einflußkomponenten, spektrale Veränderungen im Datenfeld zu identifizieren. Im folgenden werden die Grundlagen der FA nach [Mal 80] dargestellt. Der Formalismus wurde von *Baumack* in ein Computerprogramm implementiert [PCA 96].

Zur Darstellung der FA ist die Matrizenschreibweise günstig. Die  $n$  gemessenen Spektren werden nach einer eventuellen Vorbehandlung (s. Kap. 5.1.) zu einer Datenmatrix zusammengestellt. Die Datenmatrix  $[D]$  enthält die

$n$  Spektren als Spalten mit  $p$  Datenpunkten.

Die Datenpunkte sind Intensitäten  $y_{ik}$  zu den  $p$  Meßpunkten auf der Energieskala.

$$[D] = \begin{bmatrix} y_{11} & y_{21} & \cdots & y_{n1} \\ y_{12} & y_{22} & \cdots & y_{n2} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ y_{1p} & y_{2p} & \cdots & y_{np} \end{bmatrix} \quad (\text{A13})$$

Die FA wird in zwei Teilschritten durchgeführt:

- (1) Hauptkomponentenanalyse (PCA)
- (2) Transformation der Hauptkomponenten.

### Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Für den PCA-Schritt der FA wird die Datenmatrix entsprechend (A12) als lineares Gleichungssystem von Basisvektoren  $[R]$  mit Anteilen  $[C]$  betrachtet:

$$[D] = [R] \cdot [C] \quad (\text{A14}).$$

Zur Bestimmung von  $[R]$  wird zunächst das Eigenwertproblem für die Kovarianzmatrix  $[Z]$  der Dimension  $(n, n)$ :

$$[Z] = [D]^T \cdot [D] \quad (\text{A15})$$

gelöst. Hierzu wird die Matrix  $[Z]$  mit orthonormalen Eigenvektoren  $[Q]$ , d. h.  $[Q]^{-1} = [Q]^T$ , diagonalisiert:

$$[Q]^{-1} \cdot [Z] \cdot [Q] = [\xi] \quad \text{und} \quad [Z] \cdot Q_j = \xi_j \cdot Q_j \quad (\text{A16}).$$

$[\xi]$  ist die Diagonalmatrix der Eigenwerte. Zum Eigenvektor  $Q_j$  gehört der Eigenwert  $\xi_j$ .

Die Ausgangsgleichung (A14) wird gelöst mit Gleichung (A15):

$$[Q]^{-1} \cdot [Z] \cdot [Q] = [Q]^{-1} \cdot [D]^T \cdot [D] \cdot [Q] = ([D] \cdot [Q])^T \cdot ([D] \cdot [Q]) \quad (\text{A17}),$$

und mit:  $[U] = [D] \cdot [Q]$  folgt  $[D] = [U] \cdot [Q]^T$  (A18).

Nun liefert der Vergleich mit (A14):  $[R] = [U], \quad [C] = [Q]^T$  (A19),

d. h. die Datenmatrix  $[D]$  läßt sich durch die Basisvektoren  $[R]$  und deren Anteile  $[C]$  reproduzieren. Weiter folgt aus (A19) in (A18):

$$[R] = [D] \cdot [C]^T \quad \text{wegen} \quad [C]^{-1} = [C]^T \quad (\text{A20})$$

und mit (A16):  $[R]^T \cdot [R] = [C] \cdot [D]^T \cdot [D] \cdot [C]^T = [C] \cdot [Z] \cdot [C]^{-1} = [\xi]$  (A21).



Im Idealfall ist die Anzahl der Eigenwerte gleich der Anzahl der unabhängigen Komponenten in der Datenmatrix. Im Realfall enthalten die Daten jedoch experimentelle Fehler und Rauschen. Das Ziel der PCA ist, die Datenmatrix innerhalb der experimentellen Unsicherheit zu reproduzieren. Dafür sind nicht alle Eigenvektoren erforderlich.

Die Bedeutung eines Eigenvektors  $Q_j$  für die Datenreproduktion kann qualitativ anhand der Größe des zugehörigen Eigenwertes eingeschätzt werden. Eigenvektoren mit kleinen Eigenwerten erfassen die Meßunsicherheiten und das Untergrundrauschen. Aus der Fehlertheorie wurden einige Kriterien entwickelt, die sich aber als relativ unsicher gezeigt haben [Mal 80]. Ein verlässlicheres Kriterium für die sinnvolle Zahl  $m$  der Eigenvektoren ist die empirische Faktorindikatorfunktion  $IND$ . Die Funktion ist für den  $j$ -ten Eigenwert definiert als:

$$IND(j) = \frac{1}{(n-j)^2} \sqrt{\frac{\sum_{k=j+1}^n \xi_k}{p \cdot (n-j)}} \quad (A22)$$

mit den Eigenwerten  $\xi_k$ , der Zahl der Eigenwerte (Spektren)  $n$  und der Zahl der Datenpunkte  $p$  pro Spektrum. Die Funktion hat für die Anzahl  $j = m$  ihr Minimum. Der Wurzelterm in Gleichung (A22) ist ein Maß für die Abweichung der unbekannten Signal-Daten von den Ausgangsdaten  $[D]$ . Der tatsächlich aus  $[D]$  bei der Bestimmung einer rekonstruierten Matrix  $[\tilde{D}]$  zu extrahierende Fehler ergibt sich über die Residuen  $y_{ik} - \tilde{y}_{ik}$ . Bei Verwendung von  $j$  Eigenvektoren ist der  $RMS$ -Fehler, die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung je Datenpunkt, zu definieren als:

$$RMS(j) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \tilde{y}_{ik})^2}{p \cdot n}} \quad (A23).^*$$

Aus der Literatur ist bekannt [Arr 94], daß auch die Faktorindikatorfunktion  $IND$  nicht in jedem Fall die richtige Zahl der Eigenvektoren angibt (s. auch Anhang 7.3.). Damit ist zu resümieren, daß Mittelwerte, wie sie aus (A22) und (A23) zu berechnen sind, zwar nützliche Hinweise liefern, aber der visuelle Vergleich der rekonstruierten Daten mit den Ausgangsdaten entscheidend bleibt. Für den visuellen Vergleich sind beginnend von den ersten Eigenvektoren mit großen Eigenwerten sukzessive weitere  $Q_k$  zur Berechnung von  $[\tilde{D}]$  hinzuzunehmen. Hilfreich ist dabei die Betrachtung der Residuen  $y_k - \tilde{y}_k$  bzw. deren Matrix  $[Res]$ , in den Differenzen sollten bei einer guten Datenreproduktion keine signifikanten Strukturen mehr sichtbar sein. Desweiteren ist statt der alleinigen Betrachtung des Eigenwertes  $\xi_j$ , eine Zahl zur Charakterisierung des Eigenvektors  $Q_j$ , zur Begutachtung der Größe und der Variation der Anteile  $c_{jk}$  des Basisvektors  $R_j$  überzugehen. Die Basisvektoren  $[R]$  werden in [PCA 96] normiert. Dies wird in dieser Arbeit ausgenutzt, um die Signifikanz dieser Einheitsvektoren zur Rekonstruktion von  $[D]$  anhand der Anteile  $\sqrt{\xi_j} \cdot c_{jk}$  zu beurteilen (Kap. 5.1.5., Abb. 5-12). Die Datenmatrix wird, wie oben dargelegt, durch die ersten  $m$  Eigenvektoren näherungsweise reproduziert. Die zu den ersten  $m$  Eigenvektoren gehörenden  $[\tilde{R}]$  mit der Dimension  $(p, m)$  und  $[\tilde{C}]$  mit der Dimension  $(m, n)$  liefern:

$$[D] = [R] \cdot [C] = [\tilde{R}] \cdot [\tilde{C}] + [Res] \approx [\tilde{R}] \cdot [\tilde{C}] = [\tilde{D}] \quad (A24).$$

---

\* Der  $RMS$ -Fehler entspricht anschaulich der mittleren Abweichung pro Datenpunkt, er ist unabhängig von der Anzahl der Datenpunkte.

Die gewonnenen orthonormalen Basisvektoren  $[\tilde{R}]$  werden als Hauptkomponenten (PCs) bezeichnet. Die PCs erfassen die spektralen Grundzüge, haben aber im allgemeinen keine anschauliche Bedeutung. Die übrigen  $n-m$  Basisvektoren generieren das Rauschen.

### Transformation der Hauptkomponenten

Die Matrizenzerlegung in (A24) ist nicht eindeutig. Es können weitere Lösungen konstruiert werden. Das Ziel des Schritts (2) der FA ist die Umwandlung der abstrakten Matrizen  $[\tilde{R}]$  und  $[\tilde{C}]$  in physikalisch relevante Spektren  $[\bar{R}]$  und Anteile  $[\bar{C}]$ . Die Zuordnung der PCs  $[\tilde{R}]$  zu den gesuchten Spektren  $[\bar{R}]$  geschieht durch Rotation mit den Drehmatrizen  $[\tilde{T}]$ :

$$[\tilde{D}] = [\tilde{R}] \cdot [\tilde{C}] = [\tilde{R}] \cdot [\tilde{T}] \cdot [\tilde{T}]^{-1} \cdot [\tilde{C}] = [\bar{R}] \cdot [\bar{C}] \quad (\text{A25}).$$

Bei der Transformation geht in der Regel die Orthogonalität der  $[\tilde{R}]$  verloren.

Für die Analyse sind zwei Arten der Rotation von Bedeutung:

- (i) Targetrotation
- (ii) Abstraktrotation.

Bei (i) wird getestet, ob sich ein abstrakter Basisvektor in einen bekannten Testvektor  $\bar{R}_t$  überführen läßt. Der Testvektor kann als Datensatz  $D_j$  in der Datenmatrix enthalten oder ein externes Standardspektrum  $S_j$  sein.

Die Drehmatrix  $[T]$  überführt die abstrakte Matrix  $[\tilde{R}]$  in  $[\bar{R}]$  (im Sinne der minimalen quadratischen Abweichung) mit:

$$[\bar{R}] = [\tilde{R}] \cdot [T] \quad (\text{A26}).$$

Mit (A21) folgt:  $[\tilde{R}]^T \cdot [\bar{R}] = [\tilde{R}]^T \cdot [\tilde{R}] \cdot [T] = [\xi] \cdot [T]$

$$[T] = [\xi]^{-1} \cdot [\tilde{R}]^T \cdot [\bar{R}] \quad (\text{A27})$$

bzw. für die ersten  $m$  Eigenvektoren:

$$[\tilde{T}] = [\tilde{\xi}]^{-1} \cdot [\tilde{R}]^T \cdot [\bar{R}] \quad (\text{A28}).$$

Durch den Test eines Vektors  $\bar{R}_t$  wird die Spalte  $t$  der Drehmatrix erzeugt:

$$\tilde{T}_t = [\tilde{\xi}]^{-1} \cdot [\tilde{R}]^T \cdot \bar{R}_t \quad (\text{A29}).$$

Für einen internen Testvektor  $\bar{R}_t = D_j$  wird die Drehmatrix so bestimmt, daß für die  $k$ -te PC  $\tilde{R}_k = D_j$  gilt. Ebenso wird nach (A29) für ein externes Standardspektrum  $S_j$  ein  $\tilde{T}_j$  erzeugt, so daß  $\bar{R}_j = [\tilde{R}] \cdot \tilde{T}_j$  gilt. Ist der Testvektor ein Element der Datenmatrix, so ergibt sich  $\bar{R}_j = S_j$ .

Bei (ii) werden die PCs gegeneinander verdreht, d. h. ihre Anteile an den Datensätzen werden durch Addition bzw. Multiplikation verändert. Die transformierten PCs sind nicht mehr orthogonal. Als Beispiel wird eine Abstraktrotation von  $\tilde{R}_j$  mit  $\tilde{R}_l$  betrachtet. Die Anteile  $\tilde{c}_j$  der  $j$ -ten PC werden für jeden Datensatz  $D_k$  um einen Faktor  $\delta$  der  $l$ -ten PC ( $\tilde{c}_{lk}$ ) geändert:

$$\tilde{c}_{jk} = \tilde{c}_{jk} + \delta \cdot \tilde{c}_{lk} \quad \text{und} \quad \tilde{c}_{lk} = (1 - \delta) \cdot \tilde{c}_{lk} \quad (\text{A30}).$$

Die zweite Gleichung entspricht der Erhaltung der Summe der Anteile und einer Skalierung der PC  $\tilde{R}_l$ . Die Transformationen (A30) lauten in Matrixschreibweise:

$$[\tilde{C}] = [\tilde{T}] \cdot [\tilde{C}] \quad (\text{A31}).$$

Diese Transformationen werden fortgesetzt bis sich die Anteile  $[\bar{C}]$ , d. h. wegen (A25) spektroskopisch sinnvolle Basisspektren  $[\bar{R}]$ , ergeben. Diese Vorgehensweise ist empirisch und beruht auf der Annahme von Peakformen.

Abschließend können die einzelnen PCs noch durch Multiplikation ihrer Anteile ( $\tilde{c}_{jk}$ ) mit einem Faktor  $\eta$  skaliert werden:

$$\tilde{c}_{jk} = \eta \cdot \tilde{c}_{jk} \quad (\text{A32})$$

als Abstraktrotation der PC  $\tilde{R}_j$  gegen sich selbst.

### 7.3. Faktoranalyse und Verkettung von synthetischen Spektren

Im Kapitel 5.1. dieser Arbeit wurden XPS-Tiefenprofilspektren mittels Faktoranalyse (FA) ausgewertet. Anhand von Analysen der einzelnen Energieregionen wurde gezeigt, daß sich die Spektren aus mehreren Peaks zusammensetzten, aber sich mittels FA nicht vollständig in ihre Basiskomponenten zerlegen ließen. Es wurde die Spektrenverkettung als Erweiterung für die FA eingeführt und erfolgreich zur Extraktion der vermuteten zusätzlichen Peaks eingesetzt. Insbesondere ist hervorzuheben, daß mit dieser Erweiterung zusammengesetzte Spektren mit einer kleineren Peakseparation als der experimentellen Energieauflösung analysiert werden können, ohne das Peakfitten zu benutzen.

In diesem Kapitel wird diese neue Möglichkeit zur spektralen Analyse anhand synthetischer Spektren mit bekannten Einflußfaktoren (Basisspektren, Anteile, Rauschen) nachvollzogen. Es wird gezeigt, inwieweit die FA von korrelierten Datenfeldern ohne und mit Spektrenverkettung auch quantitativ richtige Ergebnisse bei der Extraktion versteckter Basisspektren liefert.

#### Erzeugung der Datenfelder

Es werden drei Datenfelder betrachtet, deren einzelne Spektren aus gaußförmigen Funktionen  $g(u)$  (Gaußkurven) und zufälligem Rauschen  $r(u)$  generiert wurden.

Die Reihen  $r(u)$  bestehen aus Zufallszahlen zwischen  $-0.025$  und  $+0.025$  zu den Werten auf der  $u$ -Skala. Mit  $r(u)$  wird ein Untergrundrauschen mit einem *RMS*-Fehler von  $0.014$  in die synthetischen Daten eingebracht. Die Gaußkurven  $g(u)$  haben die Form:

$$g_{P(B)} = g(u) = e^{-\frac{2 \cdot (u-P)^2}{B^2}} \quad (\text{A33})$$

$u$  unabhängige Variable (Maßeinheit: Punkte)

$P$  Peakposition auf der  $u$ -Skala

$B$  Peakbreite  $\Delta u$ .

Die Parameter der Gaußkurven sind für Datenfeld 1 dem Ergebnis der FA an den Si2s-Spektren (Abb. 5-9b, 5-13a) nachempfunden: maximale Peakseparation  $\Delta P = 4$  Punkte bei Peakbreiten  $\Delta u$  von 12 bzw. 14 Punkten. Entsprechendes gilt für Datenfeld 2 und die Re4f-Spektren:  $\Delta P = 3$  Punkte bei Peakbreiten  $\Delta u$  von 5 bzw. 6 Punkten.

Die Datenfelder 1 und 2 bestehen aus 10 Spektren  $I_x(u)$  mit jeweils 101 Punkten.

Datenfeld 1 wird generiert zu den Punkten  $1 \leq u \leq 101$  aus:

$$I_{x,P1}(u) = c_{x1} \cdot g_{67(12)} + c_{x2} \cdot g_{63(14)} + c_{x3} \cdot g_{65(14)} + r(u) \quad (\text{A34}).$$

Datenfeld 2 wird generiert zu den Punkten  $102 \leq u \leq 202$  aus:

$$I_{x,P2}(u) = c_{x4} \cdot g_{172(6)} + c_{x5} \cdot g_{169(6)} + c_{x6} \cdot g_{172(5)} + r(u) \quad (\text{A35}).$$

Die Koeffizienten  $c_{xk}$  sind korreliert zur Simulation von 'Phasenanteilen' in Abhängigkeit von 'Elementanteilen'  $0 \leq x \leq 1$  (Tab. 7-1):

$$1 - x = c_{x1} + c_{x2} + c_{x3} \quad (\text{A36}),$$

$$x = c_{x4} + c_{x5} + c_{x6} \quad (\text{A37}),$$

$$\begin{array}{llll} \text{mit zwei stöchiometrischen 'Phasen'} & c_{x2} = 2 \cdot c_{x4} & \text{und} & c_{x5} = 2 \cdot c_{x3} & (A38) \\ \text{sowie zwei 'Elementstandards'} & c_{01} = 1 & \text{und} & c_{16} = 1 & (A39). \end{array}$$

Die 'Phasen' sind mit den Gaußkurven  $g_{67(12)}$  ( $x = 0$ ),  $g_{63(14)}$  und  $g_{172(6)}$  ( $x = 0.33$ ),  $g_{65(14)}$  und  $g_{169(6)}$  ( $x = 0.67$ ),  $g_{172(5)}$  ( $x = 1$ ) zu identifizieren. Eine mögliche Lösung des Gleichungssystems (A36)-(A39) für die Koeffizienten  $c_{xk}$  ist in Tab. 7-1 angegeben.

Das dritte Datenfeld wird als Datenfeld 1<sup>2</sup> bezeichnet. Es besteht aus 11 Spektren mit jeweils 202 Punkten, wobei die  $u$ -Skala zur Verkettung von Datenfeld 1 mit Datenfeld 2 auf  $1 \leq u \leq 202$  Punkte ausgedehnt wurde. Die Verkettung wurde mit Bezug zu den 'Elementanteilen'  $x$  (Tab. 7-1) wie folgt vorgenommen: paarweises Aneinanderreihen der Spektren 2-10 von Datenfeld 1 mit den Spektren 1-9 von Datenfeld 2, die übrigen zwei Spektren wurden durch  $r(u)$ -Spektren auf die gleiche Datensatzlänge von 202 Punkten ergänzt.

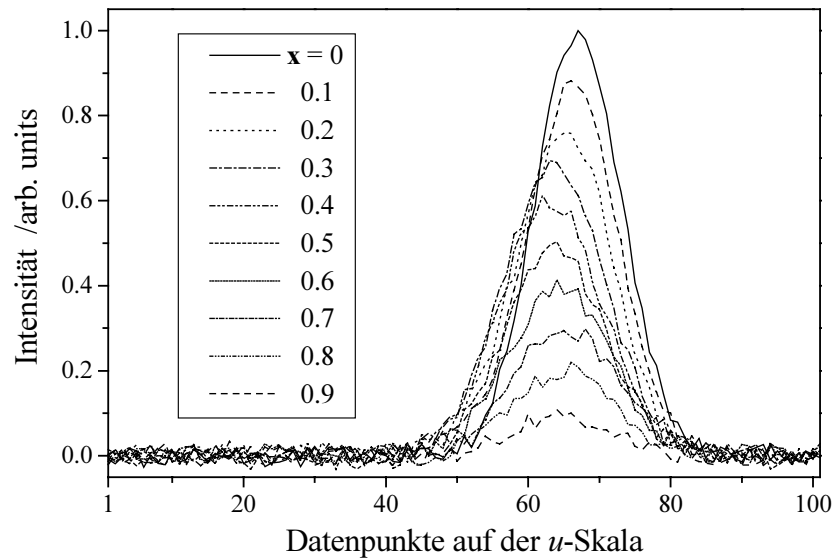
x	Datenfeld 1			Datenfeld 2		
	$c_{x1}$	$c_{x2}$	$c_{x3}$	$c_{x4}$	$c_{x5}$	$c_{x6}$
0	1	0	0	-	-	-
0.1	0.7	0.2	0	0.1	0	0
0.2	0.4	0.4	0	0.2	0	0
0.3	0.1	0.6	0	0.3	0	0
0.4	0	0.533	0.067	0.267	0.133	0
0.5	0	0.333	0.167	0.167	0.333	0
0.6	0	0.133	0.267	0.067	0.533	0
0.7	0	0	0.3	0	0.6	0.1
0.8	0	0	0.2	0	0.4	0.4
0.9	0	0	0.1	0	0.2	0.7
1	-	-	-	0	0	1

**Tab. 7-1.** Koeffizienten  $c_{xk}$  der Gaußkurven  $g(u)$  in den Gleichungen (A34) und (A35) für die Datenfelder 1 bzw. 2 in Abhängigkeit von binären 'Elementanteilen'  $x$ .

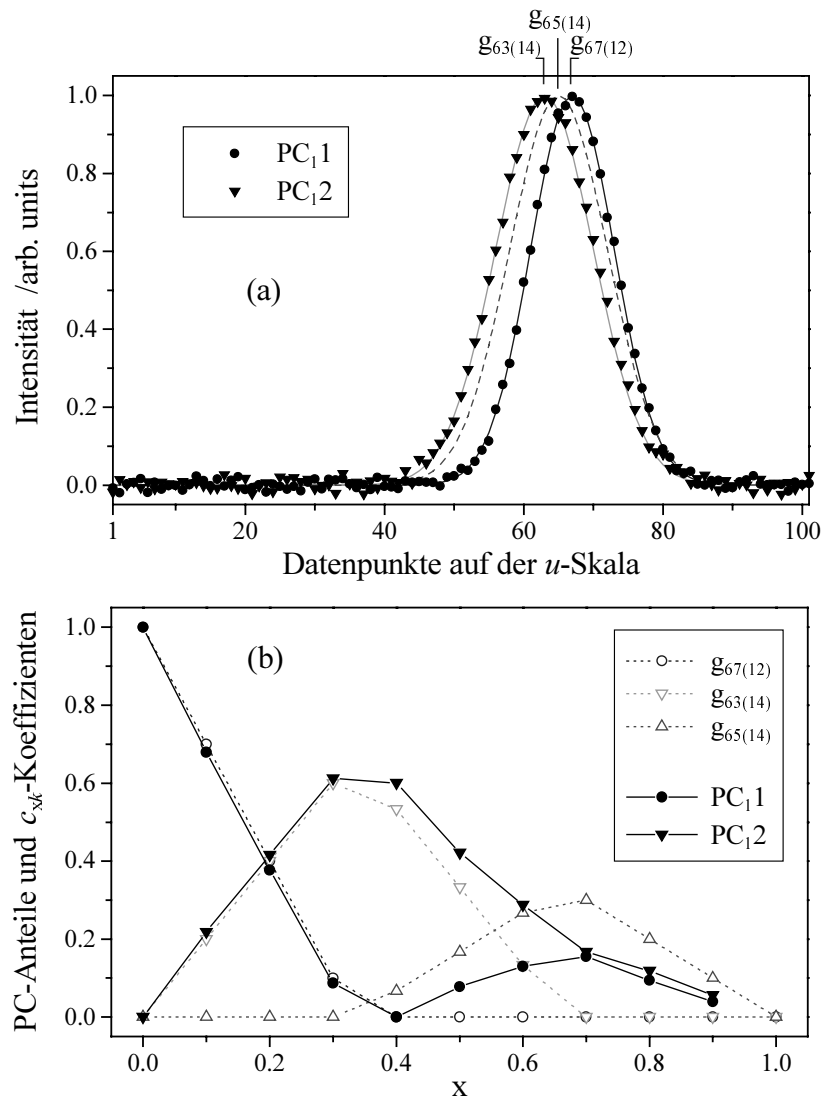
### Faktoranalyse des Datenfeldes 1

In Abb. 7-2 sind die Spektren des Datenfeldes 1 wiedergegeben. Die Variation der Peaklagen in Abhängigkeit von  $x$  entspricht dem Verhalten der Si2s-Peaks des XPS-Experiments zur Abb. 5-9b. Die größte Peakverschiebung gegenüber  $x = 0$  tritt bei  $x = 0.4$  auf, wofür der 'Elementstandard'  $g_{67(12)}$  keinen Anteil mehr hat (Tab. 7-1), aber  $g_{63(14)}$  dominiert. Die Intensitäten nehmen stetig mit zunehmendem  $x$  ab. Die Peakverschiebung ist rückläufig mit zunehmendem Anteil von  $g_{65(14)}$ . Die FA ergibt (siehe auch Tab. 7-2), daß sich das Datenfeld 1 hinreichend durch zwei PCs beschreiben läßt. Wie Abb. 7-3 zeigt, entsprechen die beiden PCs (Symbole) den Gaußkurven  $g_{67(12)}$  und  $g_{63(14)}$  (Linien). Dagegen kann die Gaußkurve  $g_{65(14)}$  nicht extrahiert werden, die  $\Delta u$ -Auflösung ist zu schlecht. Die ursprünglichen Anteile  $c_{x3}$  von  $g_{65(14)}$  am Datenfeld 1 werden durch die beiden anderen Gaußkurven übernommen. Für kleinere  $x$ -Werte, bei denen  $g_{65(14)}$  nichts zum Datenfeld 1 beiträgt, werden die Koeffizienten  $c_{xk}$  im Rahmen des künstlichen Rauschens  $r(u)$  durch die PC-Anteile richtig wiedergegeben.

Die Analyse von Datenfeld 2 führt zu ähnlichen Ergebnissen. Die Peaklagen ändern sich im wesentlichen so mit  $x$  wie die der Re4f-Spektren des XPS-Experiments zur Abb. 5-9b. Die größte Peakverschiebung gegenüber  $x = 1$  tritt in den Spektren zu  $x = 0.6$  und zu  $x = 0.7$  auf. Die Intensitäten nehmen stetig mit abnehmendem  $x$  ab. Das Datenfeld 2 kann durch zwei PCs aufgespannt werden, die Gaußkurve  $g_{172(6)}$  wird nicht detektiert.



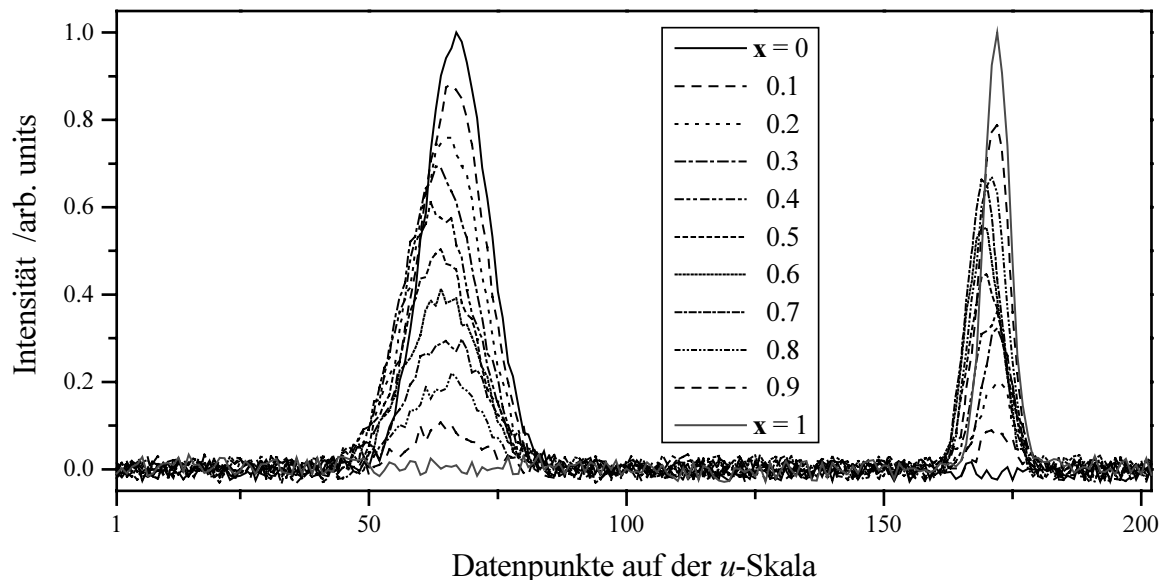
**Abb. 7-2.** Spektren des Datenfeldes 1 in Abhängigkeit von  $u$  und den 'Elementanteilen'  $x$ .



**Abb. 7-3.** Ergebnisse der FA des Datenfeldes 1: (a) Intensitäten der zwei PCs (Symbole) im Vergleich zu den drei Gaußkurven  $g(u)$  (Linien; Parameter siehe Gleichung (A33)), (b) PC-Anteile und Koeffizienten  $c_{xk}$  der  $g(u)$  (Tab. 7-1) in Abhängigkeit von  $x$ .

### Faktoranalyse des Datenfeldes 1 $\wedge$ 2

Laut Kapitel 5.1. sollte es möglich sein, die bisher nicht extrahierbaren Gaußkurven  $g_{65(14)}$  und  $g_{172(6)}$  über eine Verkettung der Datenfelder 1 und 2 herauszufiltern. Das hierfür aufgestellte Datenfeld 1 $\wedge$ 2 ist in Abb. 7-4 wiedergegeben. Die bereits beschriebene Peakcharakteristik und die Intensitätsveränderungen mit  $x$  sind gut zu erkennen. Insbesondere sei auf das gegenläufige Verhalten der beiden Peaks im Datenfeld 1 $\wedge$ 2 für  $0.3 < x < 0.7$  hingewiesen.



**Abb. 7-4.** Spektren des Datenfeldes 1 $\wedge$ 2 in Abhängigkeit von  $u$  und den 'Elementanteilen'  $x$ .

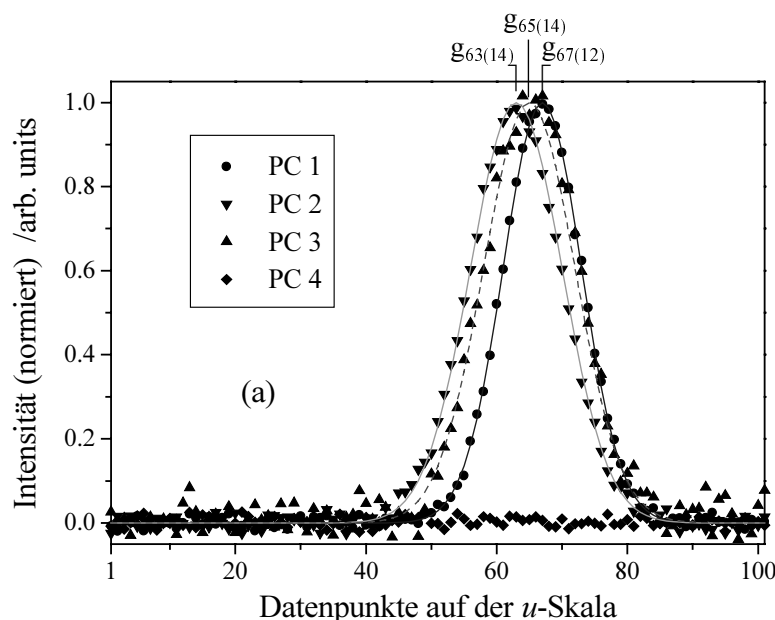
j	Datenfeld 1			Datenfeld 1 $\wedge$ 2		
	$\xi_j$	$IND(j)/10^{-4}$	$RMS(j)/10^{-2}$	$\xi_j$	$IND(j)/10^{-4}$	$RMS(j)/10^{-2}$
1	42.42366	4.49956	3.464	47.1901	8.32625	7.919
2	<b>1.03009</b>	<b>2.31506</b>	<b>1.325</b>	11.69292	4.40169	3.225
3	0.03477	2.89845	1.188	1.11344	4.25353	2.322
4	0.02853	3.81126	1.063	<b>0.87996</b>	<b>3.0586</b>	<b>1.196</b>
5	0.02822	5.21578	0.922	0.05718	4.07182	1.083
6	0.02037	7.95764	0.805	0.05594	5.69156	0.959
7	0.01864	13.8	0.681	0.0479	8.70074	0.839
8	0.01699	30.4	0.544	0.0442	15.1	0.711
9	0.01541	119.7	0.378	0.04128	33.2	0.566

**Tab. 7-2.** Ergebnisse des PCA-Schritts der FA der Datenfelder 1 sowie 1 $\wedge$ 2. Dabei bedeuten  $\xi_j$  den j-ten Eigenwert,  $IND(j)$  den Wert der Faktorindikatorfunktion sowie  $RMS(j)$  den Wert des RMS-Fehlers bei Nutzung von j Eigenvektoren (siehe Anhang 7.2.). Die Werte zum ersten  $RMS(j) < 1.4 \times 10^{-2}$  sind hervorgehoben.

Ergebnisse des PCA-Schritts der FA der Datenfelder 1 und 1 $\wedge$ 2 sind in Tab. 7-2 zusammengestellt. Für das Datenfeld 1 $\wedge$ 2 ist der Funktionswert der Faktorindikatorfunktion  $IND(j)$  beim vierten Eigenwert minimal, zum gleichen j unterschreitet der  $RMS(j)$ -Wert den ursprünglich in die Spektren eingebrachten RMS-Fehler von  $1.4 \times 10^{-2}$ . Damit ist die Signalcharakteristik des Datenfeldes 1 $\wedge$ 2 mit vier Eigenvektoren zu beschreiben. Der  $RMS(j=4)$ -Wert entspricht dem maximal mittels FA zu extrahierenden Fehler (s. auch Anhang 7.2.). Die Residuen der rekonstruierten Daten (Differenzen zu den Daten der Abb. 7-4) zeigen keinerlei Struktur. Eine

größere Anzahl als vier Eigenvektoren würde das mittels  $r(u)$  generierte Rauschen reproduzieren. Demgegenüber sind zur Reproduktion der Datenmatrix des Datenfeldes 1 nur zwei Eigenvektoren erforderlich. Die Gegenüberstellung mit den Ergebnissen zum Datenfeld 1<sup>2</sup> zeigt überdies, daß ein Eigenvektor mit einem Eigenwert von rund 1 noch signifikant ist, bei einem Eigenwert  $< 0.1$  jedoch vernachlässigbar ist.

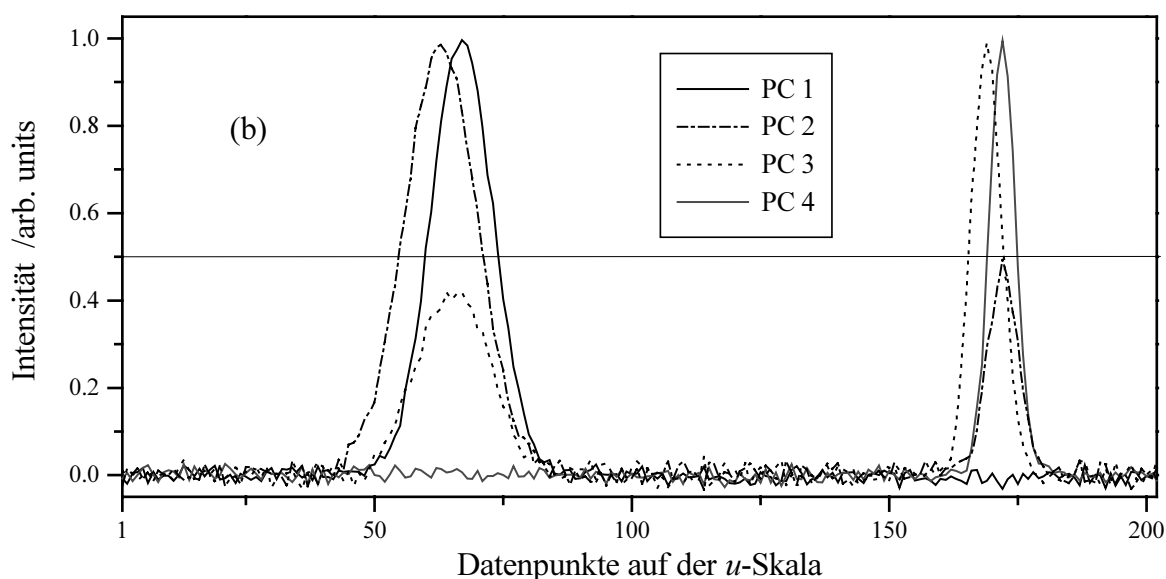
Nach Feststellung der sinnvollen Anzahl der Eigen- und damit der Basisvektoren ist der nächste Schritt die Überführung in spektroskopisch relevante Basisspektren. Die Ergebnisse der Transformation sind in Abb. 7-5 dargestellt.



**Abb. 7-5.** PCs der FA des Datenfeldes 1<sup>2</sup>:

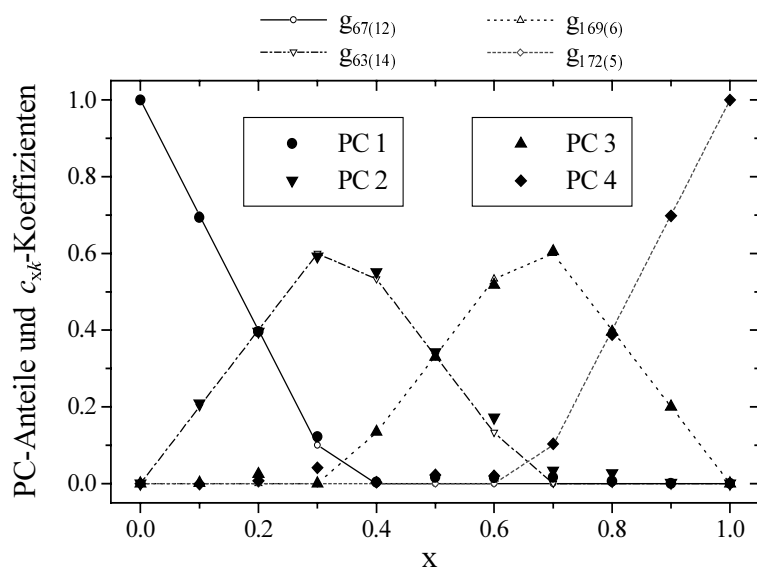
(a) normierte PCs (Symbole) im Vergleich zu den drei Gaußkurven  $g(u)$  des Datenfeldes 1 (Linien; s. Abb. 7-3a), nur der Abschnitt des Datenfeldes 1 auf der  $u$ -Skala ist dargestellt,

(b) Intensitäten der PCs auf der vollständigen  $u$ -Skala.



Alle Gaußkurven des Datenfeldes wurden extrahiert. Dies ist explizit für die in Abb. 7-3a noch versteckte Gaußkurve  $g_{65(14)}$  (gestrichelte Linie) in Abb. 7-5a gezeigt. Allerdings streuen die Dreieckssymbole der PC 3, der die Gaußkurve  $g_{65(14)}$  zuzuordnen ist, etwas stärker als die Symbole der anderen PCs. Abb. 7-5b zeigt die vollständigen PCs. Neben den Peaks der 'Elementstandards' werden die Peakverhältnisse für die beiden 'stöchiometrischen Phasen' durch das FA-Ergebnis gut widerspiegelt. Im Detail sind jedoch geringe Abweichungen von den mit den Gleichungen (A38) definierten Peakhöhenverhältnissen erkennbar. Für PC 2, bestehend aus den Gaußkurven  $g_{63(14)}$  und  $g_{172(6)}$ , wird das Peakhöhenverhältnis von 2 : 1 im Rahmen des

Untergrundrauschens  $r(u)$  richtig wiedergegeben. Für PC 3, bestehend aus den Gaußkurven  $g_{65(14)}$  und  $g_{169(6)}$ , wird relativ zum vorgegebenen Peakhöhenverhältnis von 1 : 2 etwas zu wenig Intensität für die Gaußkurve  $g_{65(14)}$  extrahiert. Diese Intensität muß von den PCs 1 und 2 übernommen werden. An den Peakformen der Abb. 7-5a ist dies nicht zu erkennen, folglich sind etwas erhöhte Anteile für die PCs 1 und 2 zum Erfassen der Datensätze, zu denen  $g_{65(14)}$  beiträgt, zu erwarten. Dies wird in Abb. 7-6 insbesondere für  $0.5 \leq x \leq 0.8$  bestätigt. Ein ähnliches Verhalten ist für die Anteile der PCs 3 und 4 zu  $0.2 \leq x \leq 0.3$  ersichtlich, geringfügig geringere Intensitäten von PC 2 gegenüber der Gaußkurve  $g_{172(6)}$  werden übernommen. Durch die Wahl der PC-Skalierung auf das Intensitätsmaximum der jeweiligen PC (Abb. 7-5b) sind die Koeffizienten  $c_{xk}$  der zuzuordnenden dominierenden Gaußkurve für den Vergleich mit den PC-Anteilen ausgezeichnet. Diese ursprünglichen Koeffizienten  $c_{x1}$ ,  $c_{x2}$ ,  $c_{x5}$ ,  $c_{x6}$  (Tab. 7-1) des Datenfeldes 1 $\wedge$ 2 werden durch die PC-Anteile sehr gut wiedergegeben. Die oben beschriebenen Abweichungen sind geringfügig. Damit ergibt die Normierung  $\sum \text{PC-Anteile}(x) = 1$  näherungsweise die 'Phasenanteile' des Datenfeldes 1 $\wedge$ 2.



**Abb. 7-6.** Ergebnisse der FA im Vergleich zu Ausgangsdaten des Datenfeldes 1 $\wedge$ 2.

Dargestellt sind die PC-Anteile zu den PCs der Abb. 7-5b im Vergleich zu den Koeffizienten  $c_{xk}$  der Gaußkurven  $g_{67(12)}$ ,  $g_{63(14)}$  sowie  $g_{169(6)}$ ,  $g_{172(5)}$  (leere Symbole verbunden durch Linien) in Abhängigkeit von x.

Somit ist gezeigt, daß die Spektrenverkettung korrelierter Datenfelder eine sinnvolle Erweiterung für die Faktoranalyse ist. Es wurden aus mehreren Peaks zusammengesetzte Spektren mit einer kleineren Peakseparation als der Peakbreite ('experimentelle Energieauflösung') analysiert. Die verborgenen Peaks sind mit der erweiterten Faktoranalyse sowohl nachweisbar als auch hinsichtlich ihrer Anteile an den Ausgangsdaten in sehr guter Näherung quantifizierbar.



Die Referenzen sind alphabetisch geordnet, Publikationen mit der Angabe [R..] sind im Kap. 9 aufgelistet.

- [Alf 94] R. Alfonsetti, L. Lozzi and S. Santucci, *Surf. Interface Anal.* **22** (1994) 89.
- [All 93] C. E. Allevato and C. B. Vining, *J. Alloys Comp.* **200** (1993) 99.
- [And 74] N. Andersen and P. Sigmund, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **39**, No. 3 (1974).
- [And 84] H.H. Andersen, in: *Ion Implantation and Beam Processing*, chapt. 6, pp. 127-187; ed. by J.S. Williams, Academic Press Sydney (1984).
- [Ant 84] M. T. Anthony and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **6** (1984) 95.
- [Arr 94] A. Arranz and C. Palacio, *Surf. Interface Anal.* **22** (1994) 93.
- [Aug 25] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6** (1925) 205.
- [Azi 86] M. Azizan, T. A. Nguyen Tan, R. Cinti, R. Baptist and G. Chauvet, *Surface Sci.* **178** (1986) 17.
- [Azi 87] M. Azizan, T. A. Nguyen Tan and J. Derrien, *Vide Couches Minces* **42** (1987) 219.
- [Azi 89] M. Azizan, R. Baptist, T. A. Nguyen Tan and J. Y. Veuillen, *Appl. Surf. Sci.* **38** (1989) 117.
- [Azi 90] M. Azizan, T. A. Nguyen Tan and J. Y. Veuillen, *Vacuum* **41** (1990) 1132.
- [Bar 92] A. Barna, A. Sulyok and M. Menyhard, *Surf. Interface Anal.* **19** (1992) 77.
- [Bau 96] S. Baunack, S. Kúdela, A. John and V. Liebich, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355** (1996) 633.
- [Bau 98] S. Baunack, S. Oswald and D. Scharnweber, *Surf. Interface Anal.* **26** (1998) 471.
- [Ber 64] R. Behrisch, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* **35** (1964) 295.
- [Bet 30] H. Bethe, *Ann. der Physik* **5** (1930) 325.
- [Bet 81] G. Betz, M. Opitz and P. Braun, *Nucl. Instr. Meth.* **182/183** (1981) 63.
- [Bet 83] G. Betz and G.K. Wehner, in: *Sputtering by Particle Bombardment II*, chapt. 2, pp. 11-90; ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1983).
- [Bie 80] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, *Nucl. Instr. Meth.* **174** (1980) 257.
- [Bie 87] J. P. Biersack, *Nucl. Instr. Meth. B* **27** (1987) 21.
- [Bie 91] J. P. Biersack, S. Berg and C. Nender, *Nucl. Instr. Meth. B* **59/60** (1991) 21.
- [Bis 67] H. E. Bishop, *J. Appl. Phys.* **18** (1967) 703.
- [Bri 90] D. Briggs and J. C. Rivière in [PSA 90], chapt. 3, pp. 85-141.
- [Bri 94] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Surf. Sci.* **312** (1994) 233.
- [Bur 96] A. T. Burkov, A. Heinrich, C. Gladun, W. Pitschke and J. Schumann, *Proc. 16th. Internat. Conf. on Thermoelectrics*, Pasadena (1996) 484.
- [Bub 89] H. Bubert and H. Jenett, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335** (1989) 643.
- [Bub 94] H. Bubert, M. Korte, R. P. H. Garten, E. Grallath, M. Wielunski, *Anal. Chimica Acta* **297** (1994) 187.
- [Cit 83] P. H. Citrin, G. K. Wertheim and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 3160.  
P. H. Citrin and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 3176.
- [Cal 85] C. Calandra, O. Bisi and G. Ottaviani, *Surf. Sci. Reports* **4** (1985) 271.
- [Con 86] D. J. O'Connor and J. P. Biersack, *Nucl. Instr. Meth. B* **15** (1986) 14.
- [Cox 87] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, chapt. 1, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [Der 92] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh and J. E. Mahan, *Appl. Surf. Sci.* **56-58** (1992) 382.
- [Dob 98] M. Dobler, Dissertation, TU Dresden (1998).
- [Dob 99] M. Dobler, AES- und CEMS-Messungen einer Implantationsprobe sowie Dublett-Fits von CEMS- und DCEMS-Spektren, publiziert in [R8].

- [Don 70] S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys. C* **3** (1970) 285.
- [Dub 83] L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 365.
- [Eck 84] W. Eckstein and J. Biersack, *Nucl. Instr. Meth. B* **2** (1984) 550.
- [Eck 85] W. Eckstein and W. Möller, *Nucl. Instr. Meth. B* **7/8** (1985) 727.
- [Ege 87] W. F. Egelhoff, *Surf. Sci. Reports* **6** (1987) 253.
- [Fer 95] M. B. Fernández van Raap, M. J. Regan and A. Bienenstock, *J. Non-Cryst. Solids* **191** (1995) 155.
- [Fil 98] F. Filippone and G. Moretti, *Appl. Surf. Sci.* **135** (1998) 150.
- [Gaa 79] S. W. Gaarenstroom, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 600.
- [Ghe 95] A. Gheorghiu, C. S  n  maud, R. Asal, and E. A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* **182** (1995) 239.
- [Gla 94] C. Gladun, A. Heinrich, J. Schumann, W. Pitschke and H. Vinzelberg, *Int. J. Electronics* **77** (1994) 301.
- [Got 95] U. Gottlieb, B. Lambert-Andron, F. Nava, et al., *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 3902.
- [Haf 77] P. K. Haff, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 259.
- [Hei 95] A. Heinrich, C. Gladun, A. Burkov, J. Schumann and D. Elefant, *AIP Conf. Proc.* vol. **316** (1995) 45.
- [Ho 80] P. S. Ho, G. W. Rubloff, J. E. Lewis, V. L. Morruzi and A. R. Williams, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 4784.
- [Hof 80] S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **2** (1980) 148.
- [Hof 90] S. Hofmann, in: [PSA 90], chapt. 4, pp. 143-199.
- [Hof 93] S. Hofmann, *Appl. Surf. Sci.* **70/71** (1993) 9.
- [Hof 95] S. Hofmann and M. G. Stepanova, *Appl. Surf. Sci.* **90** (1995) 227.
- [H  f 95] S. H  fner, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995).
- [Ich 81] S. Ichimura and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **112** (1981) 386.
- [Iva 96] O.P. Ivanova, A.V. Naumkin and L.A. Vasilyev, *Vacuum* **47** (1996) 67.
- [Jab 87] A. Jablonski, *Surf. Sci.* **188** (1987) 164.
- [Jor 82] J. L. Jorda, M. Ishikawa and J. Muller, *J. Less-Common Metals* **85** (1982) 27.
- [Kel 80] R. Kelly, *Surf. Sci.* **100** (1980) 85.
- [Kel 84] R. Kelly, in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, chapt. 7, pp. 159-182; ed. by R. Vanselow and R. Howe, Springer-Verlag Berlin (1984).
- [Kel 85] R. Kelly, *Surf. Interface Anal.* **7** (1985) 1.
- [Ken 93] S. Kennou, T. A. Nguyen Tan and J. Y. Veuillen, *Proc. 4th internat. conf. on Formation of Semiconductor Interfaces*, World Scientific, Singapore (1993) 621.
- [Kil 96] R. Kilper, Dissertation, TU Chemnitz-Zwickau (1996).
- [Kim 93] K. H. Kim, S. C. Kim, J. Y. Lee, S. T. Nam, J. J. Lee, C. K. Choi, M.-A. Nicolet, and G. Bai, *Thin Solid Films* **232** (1993) 34.
- [Kit 88] C. Kittel, *Einf  hrung in die Festk  rperphysik*, Kap. 8, 7. Aufl., Oldenbourg, M  nchen Wien (1988).
- [Koe 86] M. F. Koenig and J. T. Grant, *J. Electron Spectrosc. Phenom.* **41** (1986) 145.
- [Koo 94] B. J. Kooi and M. A. J. Somers, *Surf. Interface Anal.* **21** (1994) 501.
- [Kro 88] C. Krontiras, L. Gr  nberg, I. Suni, et al., *Thin Solid Films* **161** (1988) 197.
- [Kru 97] S. Kruijer, W. Keune, M. Dobler and H. Reuther, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2696.
- [Kur 98] R. Kurt, W. Pitschke, A. Heinrich, J. Schumann and K. Wetzig, *Proc. 16th internat. conf. on Thermoelectrics*, IEEE 97th 8291 (1998) 303.
- [Kur 99] R. Kurt, Dissertation, TU Dresden (1999).
- [Kuz 89] H. Kuzmany, *Festk  rperspektroskopie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1989).

- [Lam 78] N. Q. Lam, P. R. Okamoto and R. A. Johnson, *J. Nucl. Mater.* **78** (1978) 408.
- [Lan 97] H. Lange, *phys. stat. sol. (b)* **201** (1997) 3.
- [Lin 94] C. Linsmeier, *Vacuum* **45** (1994) 673.
- [Mai 96] K. Maiti and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 7816.
- [Mal 80] E. R. Malinowski and D. G. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto (1980)
- [Man 92] S. Mantl, *Mater. Sci. Rep.* **8** (1992) 1.
- [Mas 92] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, 2nd ed., W. W. Scott (1992).
- [Mic 77] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4729.
- [Mig 98] D. Migas, elektronische LMTO-Bandstrukturechnungen für hexagonales Re, Re<sub>9</sub>Si und Re<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> sowie für monoklines ReSi<sub>1.75</sub> in lokaler Dichtenäherung (1998); D. Migas, Dissertation, Belarusian State University, Minsk / Belarus (1998).
- [Möl 84] W. Möller and W. Eckstein, *Nucl. Instr. Meth. B* **2** (1984) 814.
- [Möl 88] W. Möller, W. Eckstein and J. P. Biersack, *Computer Phys. Commun.* **51** (1988) 355.
- [Mou 95] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., 1995.
- [Nel 68] R. S. Nelson and D. J. Mazey, *Canad. J. Phys.* **46** (1968) 689.
- [Oli 93] P. Sigmund and A. Oliva, *Nucl. Instr. Meth. B* **82** (1993) 269.
- [Osw 99] S. Oswald and H. Wirth, *Surf. Interface Anal.* **27** (1999) 136.
- [PCA 96] S. Baunack, Programmroutinen zur Faktoranalyse in MATLAB (1996). S. Oswald and S. Baunack, *Surf. Interface Anal.* **25** (1997) 942.
- [PHI 95] PHI-ACCESS Software to XPS system PHI 5600 CI, Version 5.4b, Physical Electronics, Inc. (1995).
- [Pit 98] W. Pitschke, A. Heinrich and J. Schumann, *Proc. 16th internat. conf. on Thermoelectrics*, IEEE 97th 8291 (1998) 299.
- [Pow 97] C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **25** (1997) 777.
- [Pre 90] R. Pretorius, *Vacuum* **41** (1990) 1038.
- [Pre 93] R. Pretorius, T. K. Marais and C. C. Theron, *Mater. Sci. Eng. Reports* **10** (1993) 1.
- [Pro 84] A. Proctor and D. M. Hercules, *Appl. Spectrosc.* **38** (1984) 505.
- [PSA 90] *Practical Surface Analysis*, Vol. **1**, 2nd ed., ed. by D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester New York Brisbane Toronto Singapore (1990).
- [QUA 91] Manual to QUAX-Software, University of Dundee (1991).
- [Rei 95] R. Reiche, Diplomarbeit, TU Dresden (1995).
- [Reu 96] H. Reuther and M. Dobler, *Surf. Interface Anal.* **24** (1996) 411.
- [Rod 96] T. Rodríguez, A. Almendra, M. Botella, M. F. da Silva, J. C. Soares, H. Wolters and C. Ballesteros, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **402** (1996) 599.
- [Roo 81] H. E. Roosendaal, in: *Sputtering by Particle Bombardment I*, chapt. 5, pp. 219-256; ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1981).
- [Sch 89] F. D. Schowengardt, T. L. Lin, R. W. Fathauer, and P. J. Grunthaner, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 3531.
- [Sch 94] J. Schumann, D. Elefant, C. Gladun, A. Heinrich, W. Pitschke, H. Lange, W. Henrion and R. Grötzschel, *phys. stat. sol. (a)* **145** (1994) 429.
- [Sea 79] M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1** (1979) 2.
- [Sea 80] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **2** (1980) 222.
- [Sea 90] M. P. Seah, in: [PSA 90], chapt. 5, pp. 201-255.
- [She 90] P. M. A. Sherwood, in: [PSA 90], app. 3, pp. 555-586.
- [Shi 72] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709.
- [Shi 83] R. Shimizu, *Jap. J. App. Phys.* **22** (1983) 1631.

- [Sie 69] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedin, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Mann and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam (1969).
- [Sie 91] T. Siegrist, J. E. Greedan, J. D. Garrett, G. Wenhe and C. V. Stager, *J. Less-Common Metals* **171** (1991) 171.
- [Sig 79] P. Sigmund, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 7261.
- [Sig 81] P. Sigmund, in: *Sputtering by Particle Bombardment I*, chapt. 2, pp. 9-71; ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1981).
- [Sig 87] P. Sigmund, *Nucl. Instrum. Methods B* **27** (1987) 1.
- [Sig 93] P. Sigmund and N. Q. Lam, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **43** (1993) 255.
- [Sio 96] A. Siokou, S. Kennou, S. Ladas, T. A. Nguyen Tan and J.-Y. Veuillen, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 628.
- [Sol 87] J. S. Solomon, *Thin Solid Films* **154** (1987) 11.
- [Ste 92] M. G. Stepanova, *Bull. Russian Acad. Sci. (Physics)* **56** (1992) 856.
- [Ste 95] M. G. Stepanova, *Nucl. Instr. Meth. B* **95** (1995) 481.
- [Ste 97] H. J. Steffen and S. Hofmann, *J. Surf. Anal.* **3** (1997) 464.
- [Swa 93] H. C. Swart and G. L. P. Berning, *Appl. Surf. Sci.* **73** (1993) 260.
- [Tan 90] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52** (1990) 285.
- [Tan 95] T. A. Nguyen Tan, J. Y. Veuillen, P. Muret, S. Kennou, A. Siokou, S. Ladas, F. L. Razafindramisa and M. Brunel, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 2514.
- [TDY 91] J. P. Biersack, PC version of Dynamic Monte Carlo Program TRIM-DYN, T-DYN (1991) version 4.0.
- [Tho 80] T. D. Thomas, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20** (1980) 117.
- [Tho 97] J. Thomas, J. Schumann and W. Pitschke, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** (1997) 325.
- [Tou 88] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **11** (1988) 453.
- [Tou 94] S. Tougaard, *QUASES - Software Package for Quantitative XPS/AES*, User's Guide, QUASES Tougaard ApS. (1994).
- [TRI 90] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, PC version of Monte Carlo Program TRIM, TRIM-90 (1990) version 6.
- [Vas 90] L.A. Vasilyev, A.P. Dementjev and V.I. Rakhovsky, *Vacuum* **41** (1990) 43.
- [Vin 95] H. Vinzelberg, A. Heinrich, C. Metz and J. Schumann, in: *Proc. 6th internat. conf. on Hopping and Related Phenomena*, Jerusalem (1995) 224.
- [Vin 96] H. Vinzelberg, persönliche Mitteilungen.
- [Wag 75] C. D. Wagner, *Farad. Discuss. Chem. Soc.* **60** (1975) 291.
- [Wag 75] C. D. Wagner, *Anal. Chem.* **47** (1975) 1201.
- [Wag 81] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond and L. H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **3** (1981) 211.
- [Wag 88] C. D. Wagner and A. Joshi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47** (1988) 283.
- [Wag 90] C. D. Wagner, in: [PSA 90], app. 5, pp. 595-634.
- [Wat 94] J. F. Watts, *Vacuum* **45** (1994) 653.
- [Wei 95] P. Weightman, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **6** (1995) 263.
- [Wil 77] W. D. Wilson, L. G. Haggmark and J. P. Biersack, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2458.
- [Yeh 85] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32** (1985) 1.
- [Zal 94] A. Zalar, S. Hofmann, F. Pimentel and P. Panjan, *Surf. Interface Anal.* **21** (1994) 560.
- [Zap 91] V.I. Zaporozhenko, S.S. Vojtusik, M.G. Stepanova and A.I. Zagorenko, *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 159.
- [Zar 94] A. Zalar, E. W. Seibt and P. Panjan, *Thin Solid Films* **246** (1994) 35.
- [Zie 85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York (1985).

## 9. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikationen und Tagungsbeiträge

### Publikationen

- [R1] R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, C. Metz, J. Schumann, A. Heinrich and K. Wetzig, *Investigation of argon ion bombarded  $\text{Re}_x\text{Si}_{1-x}$  thin film composites by XPS, SEM and AES*, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **358** (1997) 329-332.
- [R2] R. Reiche, S. Oswald, J. Thomas, H. Reuther, M. Dobler, J. Schumann and K. Wetzig, *XPS and TEM investigations on argon profiled metal-silicon thin films*, in: *ECASIA 97 - 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis*, ed. by I. Olefjord, L. Nyborg and D. Briggs, John Wiley & Sons Ltd, Chichester New York Weinheim Brisbane Singapore Toronto (1997) 456-459.
- [R3] S. Oswald, S. Baunack, R. Reiche und K. Wetzig, *Anwendung der Faktoranalyse bei XPS für nichtleitende Materialien*, *Jahresbericht IFW Dresden* **1997** (1998) 35-37.
- [R4] R. Thielsch, T. Böhme, R. Reiche, D. Schläfer, H.-D. Bauer and H. Böttcher, *Quantum-size effects of PbS-nanocrystallites in evaporated composite films*, *NanoStructured Mat.* **10** (1998) 131-149.
- [R5] R. Kurt, V. Hoffmann, R. Reiche, W. Pitschke and K. Wetzig, *Chemical analysis of thin films by means of SS-MS, GD-OES and XPS demonstrated at Ir-Si thermoelektrika*, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **363(2)** (1999) 179-184.
- [R6] R. Reiche, R. Thielsch, S. Oswald and K. Wetzig, *XPS studies and factor analysis of PbS nanocrystal-doped  $\text{SiO}_2$  thin films*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **104** (1999) 161-171.
- [R7] R. Reiche, S. Oswald, D. Hofman, J. Thomas and K. Wetzig, *Bombardment-induced silicide formation at rhenium-silicon interfaces studied by XPS and TEM*, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **365** (1999) 76-82.
- [R8] R. Reiche, S. Oswald, M. Dobler, H. Reuther, M. Walterfang and K. Wetzig, *The transformation of  $\beta\text{-FeSi}_2$  under Ar ion bombardment studied by XPS, AES and Mössbauer spectroscopy*, *Nucl. Instr. Meth. B* **160** (2000) 397-407.
- [R9] R. Reiche, F. Yubero, J. P. Espinós and A. R. González-Elipe, *Structure, microstructure and electronic characterization of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  interface by electron spectroscopies*, *Surf. Sci.* (2000) in press.
- [R10] R. Reiche, S. Oswald, M. Dobler, H. Reuther and K. Wetzig, *XPS and factor analysis for phase investigations with depth in an iron implanted silicon wafer*, to be published in *Surf. Sci.* (2000).

## Tagungsbeiträge

- [T1] R. Reiche,  
*XPS-Untersuchungen an ionenbeschossenen  $Re_xSi_{1-x}$ -Schichten*, Vortrag  
Physical Electronics users' meeting am IFW Dresden (1996).
- [T2] R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, C. Metz, J. Schumann, A. Heinrich and K. Wetzig,  
*Investigation of argon ion bombarded  $Re_xSi_{1-x}$  thin film composites  
by XPS, SEM and AES*, Poster  
9. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA) in Aachen (1996).
- [T3] R. Reiche, S. Oswald, J. Thomas, H. Reuther, M. Dobler, J. Schumann and K. Wetzig,  
*XPS and TEM investigations on argon profiled metal-silicon thin films*, Poster  
7. European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA)  
in Göteborg / Schweden (1997).
- [T4] R. Reiche,  
*Electronic states in depth profiled Re-Si thin films studied  
by XPS, AES and factor analysis*, Vortrag  
German-Slovak PhD Students Workshop (1998).  
*Book of abstracts*, kolektív autorov (1998) 59-61; ISBN 80-227-1055-5.
- [T5] R. Reiche, S. Oswald, D. Hofman, J. Thomas and K. Wetzig,  
*Rhenium-silicon interfaces studied by TEM cross sectioning and  
XPS depth profile factor analysis*, Poster  
10. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA) in Kaiserslautern (1998),  
Auszeichnung mit 2. Preis zur Ermittlung der besten Posterpräsentation.
- [T6] R. Reiche,  
*XPS studies and factor analysis of thin solid films*, Vortrag  
Kolloquium/Conferencia am Centro Superior Investigación Científica  
CSIC-ICMSE in Sevilla / Spanien (1998).
- [T7] R. Reiche, S. Oswald, M. Dobler, H. Reuther und K. Wetzig,  
*XPS und Faktoranalyse zur Untersuchung von  
eisenimplantierten Silizidproben*, Vortrag  
10. Tagung Festkörperanalytik (FKA) in Wien / Österreich (1999).

## 10. Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. S. Oswald bedanken für die gute Zusammenarbeit und die wissenschaftliche Betreuung rund um Photoelektronenspektroskopie und Faktoranalyse, für so manchen freundschaftlichen Rat und kritischen Hinweis, die nicht nur diese Arbeit haben besser werden lassen. Seinen Einsatz für meine Belange habe ich sehr zu schätzen gelernt, und ich möchte mich an dieser Stelle auch recht herzlich für sein Durchhaltevermögen und sein Vertrauen auf das Zustandekommen dieser Arbeit bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. K. Wetzig bedanken für sein großes Interesse und Vertrauen in meine Arbeit, die wissenschaftliche Betreuung und nicht zuletzt für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut, dem IFS im IFW Dresden, durchzuführen.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. W. Möller (FZ Rossendorf) für sein Interesse und seine Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Dr. S. Baunack danke ich für die Einführung in die Augerelektronenspektroskopie und insbesondere für die Nutzung seines komfortablen Faktoranalyseprogramms. Der ganzen OFA-Truppe danke ich ganz herzlich nicht nur für "heißen Kaffee...", sondern auch für die angenehme Atmosphäre im wissenschaftlichen und im menschlichen Bereich.

Ohne Proben und erste Zielstellung keine XPS-Analyse - Prof. Dr. A. Heinrich, Dr. H. Vinzelberg, Dr. J. Schumann, C. Metz, Dr. R. Kurt danke ich für die Me-Si-Schichten und anregende Diskussionen sowie viele wertvolle Hinweise und hoffe, daß uns die Silizide noch eine ganze Weile gemeinsam beschäftigen.

Ergänzende Untersuchungen/Methoden so wichtig zur XPS/*Sputtering*-Interpretation - Frau E. Morawitz danke ich für die gemeinsame Arbeit am REM. Dr. J. Thomas, D. Hofman und dem gesamten AnTEM-Team möchte ich für die vielen TEM-Untersuchungen und die aufwendige, aber erfolgreiche Probenpräparation sowie die schönen TEM-Aufnahmen und für ergebnisreiche Diskussionen danken. Ein 'Danke' geht an Dr. W. Pitschke für die XRD-Untersuchungen. Dr. M. Dobler und Dr. H. Reuther (FZ Rossendorf) danke ich für viele fruchtbare Diskussionen zu Untersuchungen an Fe-Si-Proben, für AES- und CEMS-Messungen sowie CEMS-Phasenanalysen und TRIDYN-Simulationen. Mit Dank sei auch M. Walterfang (Uni Duisburg) für DCEMS-Messungen bedacht. Dr. G. Ecke (TU Ilmenau) danke ich für Diskussionen zu T-DYN-Simulationen. Ein 'Danke' geht auch an Dr. D. Migas (Belarus State University) für Re-Si-Bandstrukturechnungen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich besonders bei meinen Eltern und Michaela für jegliche Unterstützung während der Promotionszeit.

*Und schließlich noch einfach ein 'Danke' an die vielen Ungenannten für die Motivation im richtigen Moment ...*

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. K. Wetzig am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW) angefertigt.

Des weiteren versichere ich, daß kein früherer Promotionsversuch stattgefunden hat.

Die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften habe ich zur Kenntnis genommen und anerkannt.

Dresden, den 30. 7. 1999



